Beiträge zur Kenntnis des Stickstoffdioxyds.
Ueber die Konstitution der Isocyanilsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen philosophischen Fakultät (Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 24. Februar 1913 von

Curt Reisenegger
aus Höchst a. M.

München 1913
Druck von B. Heller, Herzog Maxstraße 4

Beiträge zur Kenntnis des Stickstoffdioxyds. Ueber die Konstitution der Isocyanilsäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen philosophischen Fakultät (Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 24. Februar 1913 von

Curt Reisenegger
aus Höchst a. M.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

München 1913
Druck von B. Heller, Herzog Maxstraße 4

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548303_0141

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. Heinrich Wieland, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Sr. Exzellenz Herrn Geh. Rat Prof. Dr. Adolf Ritter v. Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhalt

Seite

Einleitung 9
Leitfähigkeitsversuche mit Stickstoffdioxyd 12
Versuche zur Darstellung des Nitrylchlorids 17
Phosphorsäure und Stickstoffdioxyd 26
Über das Spektrum des Stickstoffdioxyds 27
Über das Verhalten von Stickstoffdioxyd gegenüber organischen Doppelbindungen 27
Benzol und Stickstoffdioxyd 27
Chinon und Stickstoffdioxyd 28
Dibenzalaceton und Stickstoffdioxyd 29
p-Dihydronaphthalin und Stickstoffdioxyd 30
Diazoessigester und Stickstoffdioxyd 31
Tetrazene und Stickstoffdioxyd 32

Experimenteller Teil:

Darstellung des reinen Stickstoffdioxyds 33
Benzol und Stickstoffdioxyd 34
Chinon und Stickstoffdioxyd 37
Dibenzalaceton und Stickstoffdioxyd 37
p-Dihydronaphthalin und Stickstoffdioxyd 40
Diazoessigester und Stickstoffdioxyd 42
Tetraphenyltetrazen und Stickstoffdioxyd 44
Äther und Stickstoffdioxyd 47
Beiträge zur Wirkungsweise der stillen elektrischen Entladung 47
Palladiummohr und Stickoxyd 51
Beiträge zur Konstitution der Isocyanilsäure 53

Einleitung

Der Begriff des „Radikal“ hat in der ganzen Entwicklung der Chemie bis in die Phase der Strukturchemie hinein einen nur formalen Sinn besessen. Man verstand unter Radikalen festgefügte Komplexe des Gesamtmoleküls von bestimmter Wertigkeit, die sich wechselseitig miteinander kombinieren ließen und im allgemeinen unverändert blieben. So leiten sich — um das bekannte Beispiel von W ö h l e r und L i e b i g anzuführen — Benzoesäure, Benzoylchlorid, Benzoesäureester, Benzamid und Benzaldehyd von dem Radikal des Benzoyls ab. Bei den bekannten Beziehungen der Glieder dieser Gruppe zu einander wird immer nur der mit dem Benzoyl verbundene Rest bez. das Atom umgesetzt, das Radikal als solches bleibt intakt. Die neuere Entwicklung der Chemie hat in den Begriff des Radikals auch eine dynamische Bedeutung hineingelegt. Man hat bei einer Reihe von Reaktionen annehmen müssen, daß die Radikale nicht nur das beschauliche Dasein führen, das ihnen die alte Radikalchemie zuwies, daß sie vielmehr logischer Weise als freie Radikale intermediär entstehen. So läßt sich die Synthese des Äthans aus Methyljodid und Natrium nicht wohl anders erklären, als durch die Annahme, daß hier primär das Radikal Methyl in Freiheit gesetzt wird, sich aber vermöge seiner starken Affinität sofort polymerisiert. Bei solchen Umsetzungen befinden sich also die Radikale in einem blitzartig kurzen naszenten Zustand, genau so wie die Atome, die wir beispielsweise durch die Arbeitsleistung des elektrischen Stromes aus ihren Ionen entladen. Die freien Radikale sind also in thermodynamischer Hinsicht ganz und gar den freien ungesättigten Atomen an die Seite zu stellen. Eine experimentelle Basis hat die Chemie der freien Radikale erst seit etwa 12 Jahren erhalten durch die wichtige Untersuchung von G o m b e r g über das Triphenylmethyl. Hier ist die Affinität der beiden Methyl-Kohlenstoffatome zu einander durch die Belastung mit den drei Benzolkernen eine

so geringe geworden, daß schon unter der Einwirkung von Lösungsmitteln die Bindung im „Äthan“ zum Teil gelöst wird, daß also ein wirkliches Radikal in freiem Zustand in Erscheinung tritt. Triphenylmethyl befindet sich in Lösungsmitteln im Gleichgewicht mit dem Hexaphenyläthan. Letzteres ist farblos, während das freie Radikal des Triphenylmethyls gelb gefärbt ist. Ebenso befindet sich das später von Wieland und Lecher entdeckte organische Analogen des Stickoxyds, der Trianisylstickstoff in Lösungen in Gleichgewicht mit dem Tetraanisylhydrazin. Nun sind neben den von Gomberg fortgesetzten und auch von Ullmann, Tschitschibabin, Schmidlin, Schlenk und Wieland aufgenommenen Untersuchungen über das interessante Kohlenwasserstoffradikal Forschungen einhergegangen, die die Konstitution der merkwürdigen farbigen Salze und Additionsprodukte des Triphenylcarbinols und des Triphenylchlormethans betrafen. Man hat wegen der Ähnlichkeit der Farbe, vielfach den Zustand des Triphenylmethylrestes in diesen Kombinationen mit dem im freien Triphenylmethyl identifiziert, obwohl durch die Feststellungen von Gomberg und Walden[1]) mit Sicherheit nachgewiesen war, daß diese salzartigen Verbindungen in geeigneten Solventien Leitfähigkeit besitzen, also die Gruppe $C(C_6H_5)_3$ in elektrisch geladenem Zustand als Ionen enthalten. Baeyer hat denn auch zuerst den Unterschied der beiden „Triphenylmethyle“ scharf präzisiert, indem er den Kohlenwasserstoff, das freie Radikal, mit einem Metallatom, den Bestandteil der Salze aber als geladenes Atom, als Ion, definierte.

Eine spektroskopische Untersuchung von K. H. Meyer und Wieland[2]) brachte auf optischem Wege eine Bestätigung dieser Auffassung. Die Spektra der beiden Triphenylmethylarten erwiesen sich trotz der subjektiven Ähnlichkeit der Färbung als totol verschieden. Der Kohlenwasserstoff besitzt ein äußerst charakteristisches Bandenspektrum, das mit den kontinuierlichen, wenig charakteristischen Absorptionsspektren der Carbinolsalze nichts gemeinsam hat. Eine wichtige Beziehung der beiden Formen beruht in dem Verhalten des Kohlenwasserstoffes zu flüssiger schwefliger Säure. Triphenylmethyl löst sich darin mit gelber Farbe; die Lösung leitet ganz beträchtlich den elektrischen Strom, analog wie beispielsweise Triphenylmethylchlorid. Das Radikal belädt sich also offenbar in der Kombination mit schwefliger Säure mit Elektrizität, es wird zu einem (vielleicht komplexen) Ion.

[1]) P. Walden, Über abnorme Elektrolyte, Z. f. phys. Ch. 43, 451.
[2]) B. 44, 2557.

Damit verliert es auch das typische Radikalspektrum. Beim Verdampfen der schwefligen Säure bleibt aber der Kohlenwasserstoff wieder als freies Radikal zurück; mit dem Schwefeldioxyd hat er auch seine Ladung abgegeben.

Die vorstehend kurz skizzierten Ergebnisse der Bearbeitung des Triphenylmethyls und der Triphenylcarbinolsalze lenkten die Aufmerksamkeit wieder auf ein lange bekanntes anorganisches Radikal, das manche Ähnlichkeit mit dem besprochenen Kohlenwasserstoff besitzt, auf das Stickstoffdioxyd. Die Beziehung Hexaphenyläthan $\rightleftarrows$ Triphenylmethyl finden wir hier in der Parallele Stickstofftetrooxyd $\rightleftarrows$ Stickstoffdioxyd verkörpert. In beiden Fällen sind die Polymeren farblos, die freien Radikale lebhaft farbig. Hier wie dort besitzt das freie Radikal ein ausgeprägtes Bandenspektrum. Dem Triphenylmethylion entspricht das Ion $^{-}NO_2$ der salpetrigen Säure und ihrer Salze.

Wie die Entladung dort Triphenylmethyl[1]) liefert, so tritt hier unter geeigneten Bedingungen NO_2 auf. Diese große Ähnlichkeit veranlaßte ein näheres Eingehen auf diese parallelen Erscheinungen, wozu in der vorliegenden Arbeit der erste Schritt getan ist. In erster Reihe sollte versucht werden, ob die interessante Überführung des Triphenylmethylradikals in die ionisierte Form in flüssiger schwefliger Säure und deren Entladung sich auch am Stickstoffdioxyd würde realisieren lassen.

Man hatte also zu prüfen, ob Stickstoffdioxyd unter geeigneten Bedingungen zum Leiter des elektrischen Stromes würde und ob es unter Abgabe seiner Ladung wieder spontan in den Radikalzustand zurück verwandelt würde. Da das Ion NO_2 farblos ist, so konnte man also daran denken, daß NO_2 unter Umständen eine farblose leitende Lösung geben und daraus wieder als braunes Gas entweichen könne. Wie ich des weiteren ausführen werde, sind die Versuche, die zu diesem Zweck angestellt wurden, ergebnislos geblieben.

Zum zweiten machte die formale Analogie der Chlorverbindungen $(C_6H_5)_3CCl$ und NO_2Cl die Kenntnis des außerdem in der anorganischen Systematik schwer zu missenden Nitrylchlorids sehr erwünscht. Eine große Zahl von Versuchen hat mich leider nicht zu dem ersehnten Ziel gelangen lassen. Immerhin sind mehrere Beobachtungen in ihrem Verlauf gemacht worden, die einige Streiflichter auf die Natur dieser spröden Substanz werfen.

Im weiteren Verlauf der Untersuchung wurde in Fortsetzung früherer Arbeiten von Wieland die Addition des Stickstoffdioxyds

[1]) Schlenk und Weickel A. 372, 9.

an ungesättigte Verbindungen studiert, unter besonderer Berücksichtigung der Nitrierung des Benzols. Ihm schließen sich Chinon, Dibenzalaceton und p-Dihydronaphtalin an. Zum Schluß ist das Verhalten der Azogruppe und zwar einmal in der offenen Bindung bei den Tetrazenen R_2 N—N=N—N R_2 und dann am geschlossenen Ringsystem der Diazomethanabkömmlinge $= C\langle{}^{N}_{N}\!\!\parallel$ gegen NO_2 geprüft worden.

Leitfähigkeitsversuche mit Stickstoffdioxyd

Ein Radikal ist nach dem in der Einleitung Gesagten nicht elektrisch geladen. Der Ionenzustand nimmt dem Radikal gerade seinen ungesättigten Charakter, indem die freie Affinität durch die elektrische Ladung ausgeglichen wird. Die Arbeitsleistung, die wir zur Depolarisation aufbringen müssen, gibt ja gerade ein Maß für die Intensität, mit der die Elektrizität haftet. Demnach könnten aller Voraussicht nach die Oxyde des Stickstoffs NO_2 und NO nicht elektrisch geladen sein. Immerhin würde eine schwer zu verstehende Beobachtung von Raschig eine angemessene Erklärung finden, wenn es gelänge, zu zeigen, daß eine teilweise Ionisation der Gasmoleküle vorhanden ist. Ich meine mit jener Beobachtung die auffallende Reaktion des gasförmigen N_2O_3 mit verdünnter Natronlauge. Gasförmiges N_2O_3, das seiner Dampfdichte und seinem Verhalten nach sich wie ein Gemisch von gleichen Teilen von NO und NO_2 verhält, gibt in Natronlauge eingeleitet zu etwa 90% Natriumnitrit[1]). Man sollte glauben, daß das Stickoxyd die Lauge passiert und daß das Stickstoffdioxyd in der bekannten Weise mit Natronlauge Nitrit und Nitrat bildet. Es könnten demnach nur 25% N_2O_3 in Nitrit übergeführt werden. Wenn aber die beiden Komponenten NO und NO_2 elektrisch geladen wären[2]), so würde man begreifen, daß nach den Ionengleichungen

$$\overset{-}{NO_2} + \overset{+}{Na} = Na\,NO_2 \text{ und}$$

$$\overset{+}{NO} + \overset{-}{OH} = HNO_2 \text{ (bez. } NaNO_2)$$

[1]) Raschig, Z. f. a. Chemie 18, 1296.

[2]) Dabei ist nicht an Gasionen in herkömmlichem Sinne, an geladene Molekülkomplexe gedacht, sondern an Analoga der Ionen in liquiden Medien. Es scheint an sich nicht ausgeschlossen, daß auch Dissoziation in der Gasphase mit der Aufnahme bezw. Abgabe elektrischer Ladung verknüpft sein könnte.

nur Nitrit gebildet wird. Analog könnte man die Zersetzung von Stickstoffdioxyd auffassen:

$$\overset{-}{NO_2} + \overset{+}{Na} = Na\,NO_2$$

$$\overset{+}{NO_2} + \overset{-}{OH} = HNO_3 \text{ (bez. } NaNO_3\text{)}.$$

Versuche, die nach privater Mitteilung Herr Prof. Wieland angestellt hat, haben ergeben, daß sich bei einer Spannung von 1200 Volt noch keine Leitfähigkeit in reinem NO_2 nachweisen läßt. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, daß ein mit Hähnen versehenes Glasgefäß, in das in der Mitte zwei auf 0,1 mm genäherte Platinelektroden eingeschmolzen waren, mit reinem gasförmigen NO_2 gefüllt und an die Elektroden vermittels einer Hochspannungsbatterie eine Potentialdifferenz von 1200 Volt angelegt wurde. Als Meßinstrument diente ein sehr empfindliches Thomson'sches Spiegelgalvanometer.

Meine Versuche betrafen zunächst die Feststellung, ob nicht vielleicht NO_2 in einem geeignetem Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante, also bei geringerem Widerstand des Mediums, Leitfähigkeit zeige.

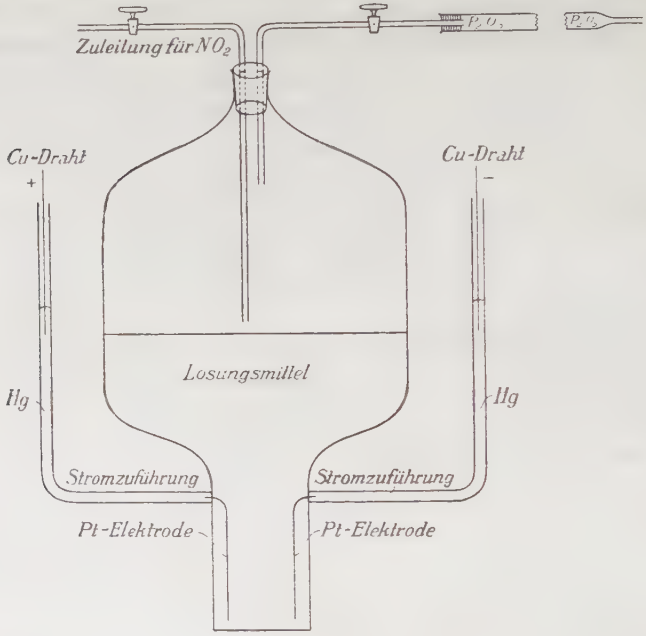
Indessen leitete reines Stickstoffdioxyd weder in vollkommen trockenem Nitrobenzol, Benzol, noch in Acetylentetrachlorid und Chloroform. Das zu diesen Versuchen verwandte Stickstoffdioxyd wurde zuerst über eine ca. 1 m lange Schicht einer Mischung von Bleiglätte und Phosphorpentoxyd geleitet und in einer Vorlage kondensiert. (Näheres siehe im experimentellen Teil.) Aus dieser Vorlage wurde die Verbindung nochmals über eine ca. 30—40 cm lange Schicht der genannten Mischung direkt in den umstehenden Leitfähigkeitsapparat (S. 14) destilliert, in dem sich eines der oben erwähnten Lösungsmittel befand.

Die Lösungsmittel wurden mehrere Tage mit Chlorcalcium bez. mit metallischem Natrium getrocknet. Ehe das NO_2 eingeleitet wurde, wurden dieselben auf Leitfähigkeit geprüft. Sie wurde in allen Fällen praktisch gleich Null gefunden. Nur bei einer Lösung von Stickstoffdioxyd in Nitrobenzol fand sich eine ziemlich beträchtliche Leitfähigkeit. Ich vermutete zunächst, daß das zur Verwendung gelangte NO_2 doch noch Spuren von Salpetersäure enthielt. Ich führte mehrere Titrationen mit Permanganat aus, nach denen das NO_2 sich innerhalb der Fehlergrenzen als 100%ig erwies.

Die Titration geschieht in der Weise, daß man eine gewogene Menge NO_2 in einem zugeschmolzenen dünnwandigen Glaskügelchen

in eine Flasche mit eingeschliffenem Stopfen gibt, in der sich ein Überschuß von schwefelsaurer Permanganatlösung befindet. Die in der Flasche befindliche Luft verdrängt man durch Kohlensäure, da man sonst leicht zu hohe Werte an Salpetersäure findet.

Man schüttelt nun tüchtig um, damit das Kügelchen zerbricht, und tritiert mit $^1/_{10}$ n. Oxalsäure zurück. Bei der Oxydation mit Permanganat werden alle Oxydationsstufen des Stickstoffs außer Salpetersäure und Stickoxydul, das hier nicht in Frage kommt, zu



Salpetersäure oxydiert und man kann somit den Gehalt des Stickstoffdioxyds an Salpetersäure bestimmen.

Es besteht bei dieser Methode nur eine Schwierigkeit, nämlich das flüssige NO_2 in das gewogene Glaskügelchen einzufüllen. Man verfährt am besten so, daß man das gewogene Glaskügelchen in einer kleinen Flamme erhitzt und es sofort mit seinem Capillarröhrchen in flüssiges NO_2 taucht, das in einem kleinen Gläschen in einem möglichst hohen, offenen Exsikator sich befindet, um die Luftfeuchtigkeit abzuhalten. Man deckt nun sofort auf das Glaskügelchen ein kleines Läppchen und spritzt dieses mit Chlormethyl an, das man in kleine Tuben abgefüllt in Apotheken kaufen kann. Sowie das Kügelchen mit

NO_2 gefüllt ist, nimmt man es heraus, indem man es an der Capillare anfaßt und diese in einer kleinen Flamme zuschmilzt. Man darf das Kügelchen nicht mit den Fingern anfassen, da es sofort warm wird und das Stickstoffdioxyd aus dem Kügelchen entweicht.

Gibt man in Nitrobenzol einen Tropfen sehr stark mit Nitrobenzol verdünnter Salpetersäure (1 Tropfen rote Salpetersäure in 10 ccm Nitrobenzol), so erhält man eine Leitfähigkeit, welche etwa von derselben Größenordnung ist, wie diejenige, die eine Lösung von wenig Stickstoffdioxyd in Nitrobenzol zeigt. Infolgedessen verzichtete ich auf die Fortsetzung der Versuche, da es sich nicht entscheiden ließ, ob die Leitfähigkeit von Spuren von Salpetersäure oder vom Stickstoffdioxyd selbst herrührte. In den anderen oben erwähnten Lösungsmitteln zeigte das Stickstoffdioxyd absolut keine Leitfähigkeit.

Ich untersuchte nun die Leitfähigkeit von Stickstoffdioxyd in flüssigem, trockenem Schwefeldioxyd. Das reine Schwefeldioxyd zeigt eine geringe Leitfähigkeit. Als ich nun etwas Stickstoffdioxyd zugab, sank die Leitfähigkeit. Als ich sodann noch mehr Stickstoffdioxyd zufügte, sank die Leitfähigkeit wiederum. Demnach verhält sich das Stickstoffdioxyd absolut anelektrisch und besitzt auch nicht die Fähigkeit mit SO_2, so wie Triphenylmethyl, ein ionisierbares Additionsprodukt zu liefern. Es sei hier noch bemerkt, daß absolut, trockenes, flüssiges SO_2 und NO_2 nicht miteinander reagieren.

Ebenso zeigte eine Lösung von trockenem Salzsäuregas in NO_2 keine Leitfähigkeit, ein Zeichen, daß hier wahrscheinlich auch keine Addition zwischen den beiden Substanzen stattfindet und daß sicherlich keine Oxydation des Chlorwasserstoffs vor sich geht. Ebenso verhielt sich eine Lösung von über Phosphorpentoxyd getrocknetem Chlor in flüssigem NO_2. Die Lösung zeigt eine etwas tiefer rote Färbung als das flüssige NO_2 selbst.

Versuch, eine Analysenmethode für den Salpetersäuregehalt des Stickstoffdioxyds auf die Leitfähigkeit zu gründen

Absolut reines, flüssiges NO_2 besitzt gar keine Leitfähigkeit. Ich gab nun sukzessive zu dem in meinem Leitfähigkeitsapparat befindlichen NO_2 bis zu 25 Tropfen Wasser. Es zeigte sich bis zum 25. Tropfen nicht die geringste Leitfähigkeit, sodann aber stieg die Leitfähigkeit nach Zugabe eines weiteren Tropfens ungemein stark an. Ein zweiter Versuch ergab ungefähr dasselbe Resultat. Ich fand, daß

sich in dem Leitfähigkeitsapparat, der in einer Kältemischung stand, Kristalle zwischen den Elektroden gebildet hatten — vielleicht eine Additionsverbindung von Salpetersäure mit Stickstoffdioxyd — die an der sprungweisen Änderung der Leitfähigkeit schuld waren. Beim Erwärmen des Leitfähigkeitsapparates auf 0° verschwanden die Kristalle. Ich bemerkte jetzt in der tiefgrün gefärbten Flüssigkeit ölige Tropfen.

Dadurch veranlaßt, prüfte ich das Verhalten von NO_2 gegen wenig Wasser, gegen Salpetersäure (reine von Kahlbaum) und gegen rote Salpetersäure.

Gibt man zu ca. 2 ccm flüssigem NO_2 einen Tropfen Wasser, so beobachtet man im ersten Augenblick eine schwache Grünfärbung, die allmählich tiefer wird. NO_2 reagiert also mit Wasser nicht momentan. Der Wassertropfen vermischt sich auch nicht mit dem flüssigen NO_2, sondern schwimmt auf der Oberfläche. Gibt man nun noch einige Tropfen Wasser zu, so nimmt das NO_2 eine immer tiefer grün werdende Farbe an, aber das gesamte zugegebene Wasser wird auch nach längerer Zeit von dem NO_2 nicht aufgenommen. Dies rührt wohl daher, daß die gebildete Salpetersäure in dem zugesetzten Wasser gelöst wird. Die wässerige Salpetersäure strebt dabei einer Konzentration von ca. 70%, d. i. etwa 1 Mol. HNO_3+1 Mol. H_2O zu.[1])

Das Wasser einer derartig konzentrierten Salpetersäure wirkt auf N_2O_5 nicht mehr hydrolisierend. (Vergl. rote rauchende Salpetersäure.)

Wie nun durch den folgenden Versuch gezeigt wird, vermischen sich rote Salpetersäure und NO_2 bei ca. —10° nicht.

Gibt man in flüssiges NO_2 einige Tropfen rote Salpetersäure (Kahlbaum, technisch sp. G. 1,52), so tritt keine Grünfärbung des NO_2 ein, ein Beweis dafür, daß keine salpetrige Säure entstanden ist, also keine Hydrolyse stattgefunden hat. Gleichzeitig kann man eine interessante Erscheinung beobachten. Hat man nicht zu viele Tropfen rote Salpetersäure zugegeben, so vermischen sich diese bei —10° nicht mit dem flüssigen NO_2, sondern bleiben ungelöst. Nimmt man das Reagensglas aus der Kältemischung heraus und erwärmt es ein wenig mit der Hand, so werden die Tropfen gelöst. Bei tieferer Temperatur scheiden sie sich wieder aus.

[1]) Daher ist es in der Technik bis jetzt nicht gelungen, NO_2 mit Luftsauerstoff oder auch mit reinem Sauerstoff gemischt und Wasser, die man nach dem Gegenstromprinzip zur Reaktion bringt, in eine Salpetersäure von höherer Konzentration als ca. 70% überzuführen.

Gibt man einen Tropfen reiner Salpetersäure (Kahlbaum sp. G. 1,4 ca. 65%) in ca. 2 ccm flüssiges NO_2, so erfolgt sofort schwache Grünfärbung, die durch weiteren Zusatz von HNO_3 an Intensität zunimmt. Auch hier wurde eine Trübung beobachtet, die von nicht gelösten Salpetersäuretropfen herrührte.

Die sprungweise Änderung der Leitfähigkeit läßt sich also durch die nicht gelöste Salpetersäure erklären, die gleichzeitig mit beiden Elektroden in Berührung kommt. Aus rein mechanischen Gründen ist es somit nicht möglich, auf die Leitfähigkeit eine neue Analysenmethode für Stickstoffdioxyd zu gründen.

Versuche zur Darstellung des Nitrylchlorids

Dem Triphenylmethylchlorid entspricht formal das noch unbekannte Nitrylchlorid, das Chlorid der Salpetersäure, auf dessen Darstellung schon mannigfache Versuche abgezielt haben. Hasenbach versuchte, dasselbe durch direkte Vereinigung von Chlor und Stickstoffdioxyd in der Wärme zu erhalten. Exner ließ Bleinitrat bez. Silbernitrat und Phosphoroxychlorid aufeinander einwirken. R. Müller wollte das Nitrylchlorid durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Stickstoffdioxyd erhalten haben. Williamson ließ Chlorsulfonsäure und Kaliumnitrat auf einander einwirken. Bamberger[1]) und Gutbier[2]), welche die Arbeiten dieser Forscher nachprüften, zeigten, daß es keinem von diesen gelungen war, das Nitrylchlorid darzustellen, ja sie sprechen die Vermutung aus, daß die Existenzfähigkeit dieser Verbindung sehr zweifelhaft sei. Für den Vergleich der Radikale des Triphenylmethyls und des Stickstoffdioxyds müßte gerade diese Verbindung das größte Interesse beanspruchen. Daß das Nitrylchlorid nicht existenzfähig sei, ist ohne weiteres nicht anzunehmen. Es sind die Säurechloride von fast allen anorganischen Säuren bekannt. Das nahe verwandte Chlorid der salpetrigen Säure ist eine außerordentlich beständige Verbindung, die erst gegen 700° in Stickoxyd und Chlor zu dissoziieren beginnt. Stickstoffdioxyd addiert in der Kälte glatt Stickoxyd unter Bildung des blauen Stickstofftrioxyds. Umso eher sollte man daher eigentlich seine Verbindung mit Chlor erwarten. Verbindungen, in denen Stickstoff mit Chlor verbunden ist, sind der allerdings sehr unbeständige Chlorstickstoff und Chloramin. Das Nitrylchlorid ist wahr-

[1]) B. 27, 668.
[2]) J. f. p. Chem. 71, 182.

scheinlich eine stark endotherme Verbindung, d. h. eine Verbindung, deren Bildung unter Energieaufnahme vor sich geht. Aus diesem Grunde versuchte ich unter anderm auch, Nitrylchlorid vermittelst der dunklen elektrischen Entladung aus Chlor und Stickstoffdioxyd zu erhalten, da bekanntlich durch die stille Entladung endotherme Reaktionen zu Stande kommen. Wenn auch die im folgenden näher beschriebenen Versuche nicht zum Ziele führten, so lassen sich doch auf Grund derselben einige Mutmaßungen über das Nitrylchlorid aussprechen.

1. Thionylchlorid und Silbernitrat.

Die vielfach günstige Verwendung, die das Thionylchlorid in den letzten Jahren zu Chlorierungen gefunden hat, lud zuerst dazu ein, es mit Salzen der Salpetersäure zur Umsetzung zu bringen.

$$Ag\,NO_3 + SOCl_2 = Ag\,Cl + SO_2 + NO_2Cl.$$

Bei der Untersuchung der Reaktionsprodukte ging ich von der Supposition aus, daß das zu erwartende Nitrylchlorid eine farblose etwa bei 0° siedende Flüssigkeit sein werde. Man mußte damit rechnen, in seiner Begleitung auch das so leicht entstehende Nitrosylchlorid anzutreffen. Schienen die Anhaltspunkte für das Auftreten der erwünschten Chloride vorzuliegen, so schien eine Vorprüfung nach geeigneter Fraktionierung der Kondensationen dadurch möglich, daß man das Reaktionsprodukt mit Kalilauge zersetzte und dann das Verhältnis zwischen Chlorion und Salpetrigsäure- bez. Salpetersäureion bestimmte.

Bei der Ausführung der Versuche wurde das Silbernitrat, um es ganz trocken zu erhalten, geschmolzen, sodann ganz fein pulverisiert in einen Fraktionierkolben gegeben, der mit einem Tropftrichter und mit einem Zuleitungsrohr für Kohlensäure versehen war. Das Ansatzrohr des Fraktionierkolbens war mit einem kleinen Kühlmantel umgeben, damit das etwa verdampfende Thionylchlorid wieder in den Kolben zurücklaufen sollte. Der Fraktionierkolben wurde natürlich schief gestellt, so daß das Ansatzrohr schräg nach oben lief. Das Ende des Ansatzrohres war schräg nach unten umgebogen und führte in einen Liebig'schen Kühler, der mit Eiswasser gespeist wurde. Das Ende des Liebig'schen Kühlers war mit einem gebogenen Vorstoß versehen, der in ein kleines Fraktionierkölbchen führte, dessen Ansatzrohr nach unten umgebogen war, das abermals in ein Fraktionierkölbchen bis zum Boden geführt wurde. Das Ansatzrohr des zweiten Fraktionier-

kölbchens war mit einem Phosphorpentoxydrohr versehen, um die Luftfeuchtigkeit abzuhalten. Die beiden Fraktionierkölbchen befanden sich während der Versuche in einer Kältemischung. Das in den Fraktionierkolben eingefüllte Silbernitrat wurde in Xylol aufgeschlemmt, da sonst das Fortschreiten der Reaktion durch das gebildete Chlorsilber aufgehalten wird. Auf 1 Mol. $AgNO_3$ verwendete ich beim ersten Versuch $^1/_2$ Mol. $SOCl_2$ und bei den weiteren nicht ganz 1 Mol. $SOCl_2$, um keinen Überschuß von diesem zu haben. Bevor die Reaktion in Gang gesetzt wurde, füllte ich den ganzen Apparat mit scharf getrockneter Kohlensäure. Ich ließ nun das Thionylchlorid langsam zutropfen unter fortwährendem kräftigen Schütteln des Fraktionierkolbens. Es destillierte eine intensiv dunkelrot gefärbte Flüssigkeit über, die fraktioniert wurde und aus NOCl und $SOCl_2$ bestand. Die Bildung des NOCl läßt sich wohl am besten so erklären, daß man annimmt, das anfangs wohl auftretende Nitrylchlorid wurde von dem bei der Reaktion gleichzeitig entstehenden Schwefeldioxyd nach folgender Gleichung reduziert:

$$NO_2Cl + SO_2 = NOCl + SO_3.$$

Das Schwefeltrioxyd ließ sich in geringer Menge im Destillat nachweisen. Der Hauptsache nach war es aber zur Sulfurierung des Xylols verbraucht worden. Dies zeigte sich bei der Untersuchung des Rückstandes. Dabei wurde der ganze Kolbeninhalt mit Äther ausgezogen, die ätherische Lösung mit Wasser geschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Der Äther wurde im Vacuum-Exsikator verdunstet. Es blieb ein schön dunkelrot gefärbtes Öl zurück, in dem sich farblose Kriställchen zeigten, die abgesaugt und von dem Öl durch Abpressen auf Ton befreit wurden. In den Kriställchen ließ sich durch Schmelzen mit Natrium Schwefel nachweisen, jedoch kein Stickstoff. Eine Schmelze mit Kalium ergab dasselbe Resultat. Wahrscheinlich hatte sich hier eine Sulfosäure gebildet. Es wurde versucht, das Öl im Vacuum zu destillieren, was jedoch wegen seiner Zersetzlichkeit nicht gelang. Es dürfte sehr wahrscheinlich außer unverändertem Xylol, das überging, noch Sulfoxylid darin enthalten sein, auf das die in den B. 11, Seite 2069, von Beckurts und Otto angegebene Beschreibung paßt. Ich setzte die Untersuchung, die für mich kein weiteres Interesse hatte, aus Mangel an Material nicht fort.

Kaliumnitrat reagiert mit Thionylchlorid analog wie das Silbersalz, nur minder heftig. Verwendet man sehr fein gepulvertes, ebenfalls durch Schmelzen getrocknetes Kaliumnitrat, so braucht man das

Salz nicht mit Xylol aufzuschlemmen, da das gebildete Chlorkalium den Fortgang der Reaktion nicht hindert, wie beim vorhergehenden Versuch das Chlorsilber. Das Destillat, das überging, war das nämliche wie oben. In dem Kolbenrückstand konnte ich Schwefeltrioxyd nachweisen, indem ich denselben mit Äther durchschüttelte, die gebildete Äthylschwefelsäure mit Wasser zerlegte und die Schwefelsäure mit Baryumchlorid nachwies. Die Reaktion zwischen Kaliumnitrat und Thionylchlorid könnte zur Darstellung von Nitrosylchlorid benuzt werden.

2. Phosphorpentachlorid und Kaliumnitrat.

Diese Ausgangsmaterialien wurden schon häufig zum Zweck der Gewinnung von Nitrylchlorid verwendet, jedoch hat man nie direkt ihre gegenseitige Einwirkung näher untersucht. Kaliumnitrat wurde fein pulverisiert und in einem Fraktionierkolben mit Ligroin vom Sd. 120--140° aufgeschlemmt. Im übrigen wurde derselbe Apparat wie bei Versuch 1 benutzt. Zu dem aufgeschlemmten Kaliumnitrat gab ich bei gewöhnlicher Temperatur Phosphorpentachlorid in kleineren Portionen. Auch dieser Versuch führte nicht zu dem gewünschten Ziel. Es bildete sich in anscheinend glatter Reaktion Nitrosylchlorid und Chlor nach der Gleichung:

$$KNO_3 + 2\ PCl_5 = KCl + NOCl + 2\ POCl_3 + Cl_2.$$

Hier ist die Reaktion vollkommen durchsichtig: der reaktionsfähige Sauerstoff des jedenfalls in der ersten Phase gebildeten Nitrylchlorids unterliegt der Substitution durch Chlor

$$NO_2Cl + PCl_5 = NOCl_3 + POCl_3.$$

Das Chlorid $NOCl_3$ zerfällt in $NOCl + Cl_2$.

3. Sulfurylchlorid und Silbernitrat bez. Kaliumnitrat reagieren in der Kälte kaum und beim Kochen auch nur mässig miteinander.

4. Phosphoroxychlorid reagiert mit Silbernitrat bez. Kaliumnitrat beim Erwärmen sehr träge.

5. Antimonpentachlorid verhält sich gegen Silbernitrat bez. Kaliumnitrat wie Phosphorpentachlorid.

6. Phosphortrichlorid reagiert mit Silbernitrat sehr lebhaft, mit Kaliumnitrat auch beim Erwärmen nicht. Die bei der

Reaktion zwischen Phosphortrichlorid und Silbernitrat sich entwickelnden Gase wurden durch eine Kalklösung geleitet, in welcher nur Salzsäure und salpetrige Säure aber kein Chlor nachgewiesen wurde.

7. Phosgen und Silbernitrat.

Bei diesem Versuch erwartete ich eine Reaktion nach folgender Gleichung:

$$AgNO_3 + COCl_2 = AgCl + NO_2Cl + CO_2,$$

in gleichem Sinne, wie unter Verwendung des Thionylchlorids. Nur schien hier der Vorteil zu bestehen, daß kein reduzierendes Agens (wie oben SO_2) in das Reaktionssystem hineinkam. Gibt man zu feingepulvertem Silbernitrat in der Kälte eine 15%ige benzolische Phosgenlösung, so erfolgt eine langsame Einwirkung unter Gasentwicklung. Kaliumnitrat wird unter diesen Bedingungen kaum angegriffen. Ich brachte nun in ein wagrechtes Rohr, das in einem Heizkolben steckte, fein gepulvertes trockenes Silbernitrat. Das eine Ende des Rohres war durch einen paraffinierten Korkstopfen mit einem T-Rohr versehen, durch das trockene Kohlensäure und durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknetes Phosgen eingeleitet werden konnten. Das andere Ende des mit Silbernitrat gefüllten Rohres war mit einem Vorstoß versehen, der mit zwei hintereinander geschalteten Fraktionierkölbchen in Verbindung stand. Die erste Vorlage wurde mit Wasser, die zweite mit einer Kältemischung gekühlt. Das Ende der zweiten Vorlage war mit einer leeren Waschflasche und diese mit einer mit Natronlauge gefüllten verbunden. Die leere Waschflasche hatte den Zweck, das Zurücksteigen der Natronlauge in die zweite Vorlage zu verhindern. Ich ließ nun, nachdem der ganze Apparat mit trockener Kohlensäure gefüllt worden war, während 8 Stunden einen langsamen Phosgenstrom bei gewöhnlicher Temperatur durch den Apparat streichen. In der zweiten Vorlage hatten sich einige Kubikzentimeter Phosgen kondensiert. Diese wurden mit der Hand im Kohlensäurestrom abdestilliert. Es hinterblieb nur ein auf der Glaswand haftender farbloser Hauch, der mit ganz wenig Wasser aufgenommen wurde. Mit Nitronlösung gab diese wässerige Lösung einen Niederschlag. Chlor konnte darin nicht nachgewiesen werden. Ebenso verhielt sich der Beschlag in der ersten Vorlage, nachdem alles Phosgen durch Kohlensäure vertrieben worden war. Offenbar hatte sich bei dieser Reaktion ein wenig des leicht flüchtigen Stickstoffpentoxyds gebildet. Die vorgelegte Natronlauge wurde mit Nitronlösung auf Salpetersäure geprüft, jedoch keine gefunden. Braune Dämpfe hatten sich während des Ver-

suchs kaum merklich gezeigt. Das Phosgen verhält sich also anscheinend gegen Silbernitrat wie Chlor. Ich machte nun einen zweiten Versuch bei 100°. Es zeigten sich beim ersten Überleiten des Phosgens braune Dämpfe. Die Gummistopfen wurden diesesmal stark angegriffen. Auch dieser Versuch gab kein anderes Resultat als der erste.

8. Silbernitrit und Chlor.

Ein weiterer Versuch ging von dem Gedanken aus, nascentes, also sehr energiereiches Chlor mit Stickstoffdioxyd zu vereinigen und so die offenbar für die Vereinigung nötige Energiezufuhr zu gewinnen. Dies könnte bei der Einwirkung von Chlor auf Silbernitrit gelingen:

$$AgNO_2 + Cl_2 = AgCl + NO_2\,Cl.$$

In Wirklichkeit geben aber Silbernitrit und Chlor quantitativ Chlorsilber und Stickstoffdioxyd, so daß man annehmen muß, die Umsetzung erfolge nach folgendem Schema:

$$\begin{matrix} O_2N\,Ag \\ O_2N\,Ag \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ | \\ Cl \end{matrix} = \begin{matrix} O_2N \\ O_2N \end{matrix} + 2\,AgCl.$$

Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, daß sorgfältig getrocknetes Chlor über fein gepulvertes, in einem Rohr in dünner Schicht ausgebreitetes Silbernitrit geleitet wurde. Bevor das Chlor mit dem Silbernitrit in Reaktion gebracht wurde, verdrängte ich die Luft in dem Rohr durch trockene Kohlensäure.

9. Bleikammerkristalle und Chlor.

Hierbei ging ich von dem Gedanken aus, ob sich die beiden Körper nicht nach folgender Gleichung umsetzen würden:

$$HO_3S{-}NO_2 + Cl_2 = HO_3SCl + NO_2Cl.$$

Chlor wirkt bei 15° nicht merklich auf Bleikammerkristalle ein, bei 100° färben sich die Kristalle braun und schmelzen. Leitet man nun über die geschmolzenen Kristalle Chlor, so färben sie sich schwarz. In den Vorlagen konnte nichts aufgefangen werden.

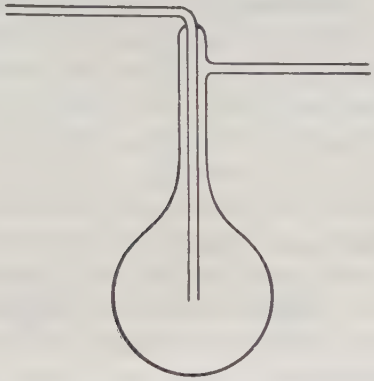
10. Nitrosylchlorid und Ozon.

Wenn überhaupt ein Weg zum Chlorid der Salpetersäure möglich war, so hätte man annehmen sollen, daß es der sei, die große Affinität des Sauerstoffes im Ozon zu seiner Bildung zu verwenden. In gleicher

Art, wie man Stickstoffdioxyd damit zu Stickstoffpentoxyd oxydieren kann:

$$2\ NO_2+O_3=N_2O_5+O_2$$
$$NOCl+O_3=NO_2Cl+O_2.$$

In einem Kölbchen von beistehender Figur wurde Nitrosylchlorid vermittelst einer Äther-Kohlensäure-Kältemischung aufgefangen.



Das Nitrosylchlorid war nach der Methode von Francesconi[1]) dargestellt worden. Die beiden Ansatzrohre, die ca. 20 cm lang waren, wurden, nachdem ca. 25 ccm Nitrosylchlorid in dem Kölbchen waren, zugeschmolzen und das Kölbchen bis zu seiner weiteren Verwendung in einen Eisschrank gestellt.

Zur Darstellung des Nitrylchlorids verfuhr ich nun so, daß ich durch das Rohr, das bis zur Mitte des Kölbchens reichte, scharf getrockneten Sauerstoff zuleitete. Das andere Rohr des Kölbchens war durch einen paraffinierten Kork mit einem Harries'schen Ozonisator verbunden. Das Kölbchen selbst stand während des ganzen Versuchs in einer Kältemischung. Die Dampftension ist bei —15° immer noch ziemlich groß. Das andere Ende des Ozonisators war ebenfalls durch einen paraffinierten Kork mit einer Vorlage wie oben verbunden, nur mit dem Unterschied, daß das Zu- und Ableitungsrohr durch einen eingeschliffenen Stopfen in das Kölbchen führte. Diese Vorlage wurde durch eine Äther-Kohlensäuremischung auf ca. —40° gekühlt. Während nun der mit Nitrosylchloriddämpfen gesättigte Sauerstoff durch den Apparat strich, war er der Wirkung der dunklen elektrischen Entladung ausgesetzt. In die primäre Wickelung des Umformers schickte ich

[1]) C. B. 1903, II, 651.

einen Strom von 72 Volt und ca. 12—14 Ampere. Als Unterbrecher benutzte ich den von Wehnelt. Ich erhielt bei meiner Anordnung und bei langsamer Gaspassage (ca. 140 Gasblasen in der Minute) rund 80 Milligramm Ozon im Liter Sauerstoff. Während des Versuchs beobachtete ich, daß die aus den einzelnen Berthellot-Röhren austretenden Gase bedeutend brauner gefärbt waren als die eintretenden. Nach 2 Stunden hatte die gesamte Nitrosylchloridmenge (ca. 20 g) den Apparat passiert. Dabei waren ca. 15 Liter Sauerstoff verbraucht worden. Sodann ließ ich noch eine Stunde lang ozonisierten Sauerstoff durch die Vorlage streichen, da in den bis dahin verbrauchten 15 Litern Sauerstoff nur 15×80 mmg = 1,2 g Ozon enthalten waren und diese zur Oxydation der genannten Menge Nitrosylchlorid nicht hinreichten. Es müßte denn sein, daß das elektrische Sauerstoff-Ozongleichgewicht bei diesem Versuch zu Gunsten des Ozons verschoben wurde, dadurch, daß dieses zur Oxydation von Nitrosylchlorid verbraucht wurde. Ich wiederholte den Versuch in der Art, daß ich das Kondensat der zweiten Vorlage mit trockenem Sauerstoff durch den Apparat zurückpassieren ließ und die Gase in der ersten Vorlage wiederum vermittelst eines Äther-Kohlensäuregemisches kondensierte. Leider ging mir während des Versuches die Kohlensäure aus, so daß ich gegen Ende desselben eine Eis-Kochsalz-Kältemischung verwenden mußte und dadurch ziemliche Verluste hatte. Ich hoffte nun, durch fraktionierte Destillation das Nitrylchlorid zu erhalten, was mir jedoch nicht gelang.

Die Beobachtung, daß die Gase im Bereich der Kathodenstrahlen sich deutlich dunkler färben, deutet wohl auf eine Dissociation des Nitrosylchlorids in Stickoxyd und Chlor hin, der die Oxydation von Stickoxyd zu Stickstoffdioxyd folgt.

11. Stickstoffdioxyd und Chlor in der dunklen elektrischen Entladung.

Während sich Stickoxyd und Chlor, namentlich unter der beschleunigenden Wirkung eines Katalysators glatt und rasch vereinigen, scheinen Stickstoffdioxyd und Chlor in trockenem Zustande nicht miteinander zu reagieren. Es ist möglich, daß die Reaktion

$$2\,NO_2 + Cl_2 = 2\,NO_2Cl$$

aus thermodynamischen Gründen ausgeschlossen ist, weil das Gleichgewicht — was auch meine bisherigen Versuche und die meiner Vorgänger andeuten — ganz auf der linken Seite der Gleichung liegt. Dann war aber immerhin noch an eine Erzwingung der Reaktion zu

denken auf einem analogen Wege, wie man Ozon, oder nach Warburg bei gewöhnlicher Temperatur Stickoxyd aus Stickstoff und Sauerstoff darstellen kann. Als Energiequelle sollte auch hier die dunkle elektrische Entladung dienen.

Der Versuch wurde in der Weise angeordnet, daß Chlor, das eine Permanganatlösung, konzentrierte Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd passierte, über trockenes, flüssiges Stickstoffdioxyd strich und so mit Stickstoffdioxyddämpfen beladen durch ein ca. 20 cm langes Rohr ging, das mit Bleiglätte und Phosphorpentoxyd beschickt war, um allenfalls noch in dem Stickstoffdioxyd vorhandene Salpetersäure zurückzuhalten. Das Ende dieses Rohres führte durch einen paraffinierten Stopfen in den Harries'schen Ozonisator, dessen anderes Ende mit einer auf ca. —15° gekühlten Vorlage in Verbindung stand. Die ganze Apparatur wurde vor Beginn des Versuches mit trockener Kohlensäure gefüllt, um den Luftsauerstoff zu verdrängen. Die Kohlensäure machte denselben Weg wie das Chlor. Die Glockenverschlüsse des Ozonisators wurden statt mit Quecksilber mit Paraffinöl gefüllt. Während der Apparat mit Kohlensäure gefüllt wurde, stand das Gefäß mit dem flüssigen Stickstoffdioxyd in einer Kältemischung, damit nicht zuviel von diesem durch den Kohlensäurestrom fortgeführt wurde.

Nachdem der Chlorstrom alles Stickstoffdioxyd durch den Apparat mit sich geführt hatte, wurde der Strom abgestellt. In der Vorlage befand sich eine schön rubinrote Flüssigkeit. Es hatte sich anscheinend Nitrosylchlorid gebildet. Das in der Vorlage befindliche überschüssige Chlorgas wurde durch Kohlensäure verdrängt. Ich versuchte nun abermals durch fraktionierte Destillation das Nitrylchlorid zu erhalten, jedoch ohne Erfolg.

Die Wirkung ist also offenbar die, daß Stickstoffdioxyd zum Teil in Stickoxyd und Sauerstoff gespalten wird. Das Stickoxyd verbindet sich mit dem Chlor zu Nitrosylchlorid.

12. Nitrokupfer und Chlor.

In ein ca. 30—40 cm langes Rohr, das in einem Heizkolben steckte, wurden abwechselnd Tonscherben und sorgfältig getrocknetes Kupferpulver gegeben. Sodann wurde durch trockene Kohlensäure die Luft verdrängt und eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur ein Stickstoffdioxydstrom über das Kupferpulver geleitet. Das offene Ende des mit Kupferpulver gefüllten Rohres stopfte ich mit einem paraffinierten Kork zu und ließ das Kupferpulver noch zwei Tage unter dem Druck von Stickstoffdioxyd stehen. Das überschüssige Stickstoffdioxyd wurde

durch trockene Kohlensäure verdrängt und nun zunächst bei gewöhnlicher Temperatur und sodann bei 60—70° scharf getrocknetes chlorwasserstofffreies Chlor über das Nitrokupfer geleitet. Es trat jedoch nicht das gesuchte Ergebnis ein. Anscheinend reagiert das Nitrokupfer mit dem Chlor überhaupt nicht, da es nur an wenigen Stellen die Spur eines Angriffes zeigte.

13. Äthylnitrat und Acetylchlorid

Äthylnitrat und Acetylchlorid reagieren weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen miteinander. Ich versuchte, ob vielleicht bei Gegenwart eines Katalysators eine Reaktion eintreten würde, jedoch ohne Erfolg. Als Katalysatoren benutzte ich Jod, Kupferpulver und trockenen Chlorwasserstoff. Dabei wurde eine Umsetzung nach folgender Gleichung erwartet:

$$CH_3.\ COCl + O_2N—O—C_2H_5 = CH_3COOC_2H_5 + NO_2Cl.$$

Phosphorsäure und Stickstoffdioxyd

Bei meinen Versuchen mit Stickstoffdioxyd hatte ich es als einen großen Mangel empfunden, daß man bis jetzt keine Absperrflüssigkeit für dieses Gas kennt, um Reaktionen zwischen gasförmigem Stickstoffdioxyd und anderen Gasen bequem studieren zu können. Dabei kam ich auf den Gedanken, ob sich nicht sehr konzentrierte Phosphorsäure als Absperrflüsigkeit verwenden ließe. Leider ist dies nicht der Fall, da sich Stickstoffdioxyd in konzentrierter Phosphorsäure löst. In 84%iger Phosphorsäure wird Stickstoffdioxyd verhältnismässig leicht aufgelöst, ebenso, nur etwas langsamer, auch in 95%iger Säure. Interessant ist nun, daß die Hauptmenge des gelösten Stickstoffdioxyds aus der 95%igen Säure erst bei ca. 40°, also weit oberhalb seines Siedepunktes entweicht. Die Lösung ist hellgelb gefärbt und zeigt im Grün nicht die charakteristischen Absorptionslinien des Stickstoffdioxyds. Beim Erwärmen der Lösung entweicht das Stickstoffdioxyd in sehr langsamem Gasstrome, auch wenn die Lösung bereits Temperaturen zwischen 70 und 90° angenommen hat. Bei 160° wurde das entweichende Gas farblos. Es ließ sich als Stickoxyd charakterisieren, das in Phosphorsäure ebenfalls löslich ist[1]) und das durch die Einwirkung des in der Phosphorsäure enthaltenen Wassers auf Stickstoffdioxyd gebildet wird. Es scheint in der Lösung von Stickstoffdioxyd in Phosphorsäure

[1]) Gmelin-Kraut I III, 152.

eine ähnliche Verbindung, wie sie die Bleikammerkristalle sind, vorhanden zu sein:

$$\begin{matrix} & -NO_2 \\ O=P-OH \\ & -OH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} & -ONO \\ O=P-OH \\ & -OH. \end{matrix}$$

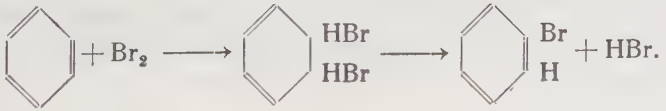
Über das Spektrum des Stickstoffdioxyds

In den üblichen organischen Lösungsmitteln besitzt das Stickstoffdioxyd das wohlbekannte, durch viele normale Absorptionsstreifen ausgezeichnete Absorptionsspektrum. Merkwürdigerweise macht die Lösung in Petroläther hiervon eine Ausnahme. Sie zeigt schon subjektiv eine weniger intensive Färbung und läßt bei spektroskopischer Betrachtung jede Streifenbildung vermissen. Diese Beobachtung scheint mir recht bemerkenswert zu sein.

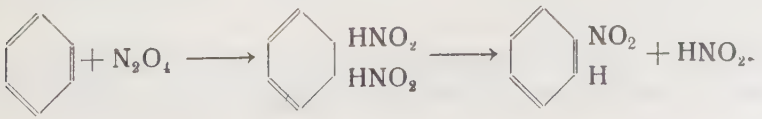
Über das Verhalten von Stickstoffdioxyd gegenüber organischen Doppelbindungen

Benzol und Stickstoffdioxyd

Über die Nitrierung aromatischer Systeme mit Hilfe von Stickstoffdioxyd liegen noch recht wenige Untersuchungen vor. Nach der allgemein üblichen Vorstellung über den Substitutionsmechanismus muß man annehmen, daß ebenso wie die Halogene über ein Additionsprodukt, z. B.



Halogenbenzol bilden, so auch die Nitrierung über eine Anlagerungsverbindung von 2 NO_2 an eine Doppelbindung des Benzolkerns führen müsse:

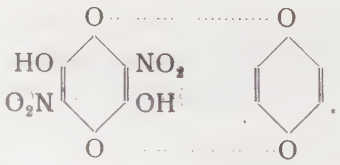


Benzol reagiert nun bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam mit NO_2. Bei 70—80° dagegen vollzieht sich die Einwirkung innerhalb weniger Stunden. Es entsteht aber auffallender Weise nicht Nitrobenzol als Hauptprodukt, sondern auch bei Anwendung äquimolekülarer Mengen NO_2 neben wenig Nitrobenzol vorwiegend Trinitrobenzol und Pikrinsäure. Da Nitrobenzol unter den gleichen Bedingungen durch NO_2 nicht weiter nitriert wird, so beweist das Resultat meiner Untersuchung, daß die Addition von N_2O_4 an den Benzolkern vorher alle drei Doppelverbindungen trifft, ehe das primäre Produkt unter Abspaltung von HNO_2 Nitrobenzol bildet. Man wird durch diese Beobachtung an die vorhin berührten Verhältnisse der Halogeneinführung erinnert, die ja katalytisch beeinflußt werden können. So wird unter dem Einflusse des Lichtes die Reaktionsgeschwindigkeit der totalen Addition so sehr gesteigert, daß die Sustitution in den Hintergrund tritt. Beim Stickstoffdioxyd findet also die der totalen Chlorierung analoge Reaktion statt, mit dem Unterschied freilich, daß das Hexanitrocyclohexan unter den Bedingungen der Addition in Trinitrobenzol und salpetrige Säure zerfällt.

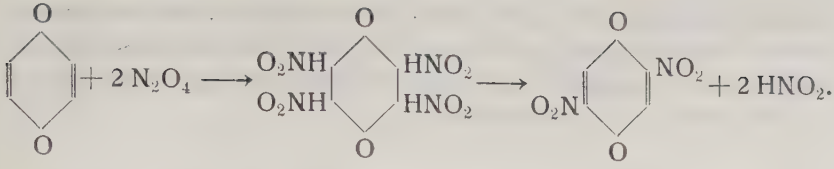
Durch die Oxydationswirkung dieser entsteht dann Pikrinsäure; daneben in geringer Menge auch Oxalsäure.

Chinon und Stickstoffdioxyd

Das Verhalten des Stickstoffdioxyds den Chinon-Doppelbindungen gegenüber schien mir von besonderem Interesse zu sein, da ich auf diesem Wege leicht zu Nitrochinonen zu gelangen hoffte. Die Reaktion, die sicherlich auch in ihrem ersten Stadium in einer Anlagerung des Stickstoffdioxyds an die beiden Doppelbindungen besteht, führt zu Nitranilsäure, die sich mit noch unverändertem Chinon zu Nitranilsäure-Chinon vereinigt:



Die Reaktion setzt sich zusammen aus einer primären Addition, der doppelte Abspaltung von salpetriger Säure folgt:

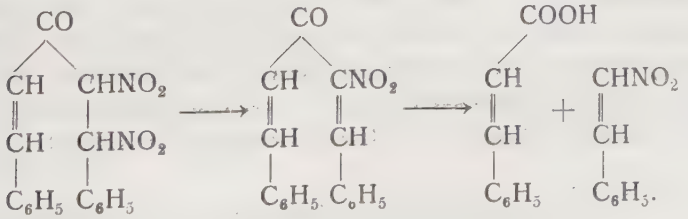


Schließlich werden die beiden Wasserstoffatome, wahrscheinlich auch über den Umweg weiterer Additionsprodukte, zu Hydroxyl oxydiert.

Die Bildung des Nitranilsäurechinons wurde schon früher auf einem ähnlichen Wege von Julius S c h m i d t beobachtet, als er gasförmiges N_2O_3 auf Chinon in ätherischer Lösung einwirken ließ.[1])

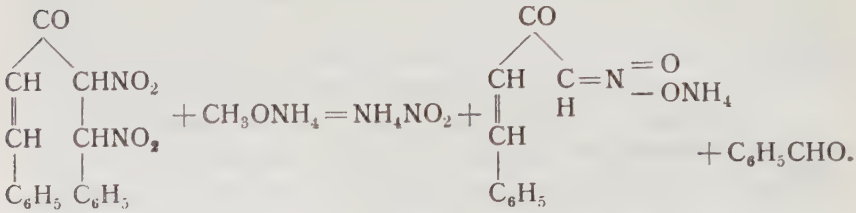
D i b e n z a l a c e t o n u n d S t i c k s t o f f d i o x y d

Des weiteren interessierte nun, das Verhalten von Stickstoffdioxyd dem Dibenzalaceton gegenüber zu untersuchen, einem Körper, der ja eine dem Chinon ähnliche Konstitution hat. Bei der Ähnlichkeit in der Reaktionsweise, die zwischen Stickstoffdioxyd und den Halogenen besteht, konnte man gleichzeitig daran denken, neues Material für die Aufklärung der so viel untersuchten, aber noch immer rätselhaften „halochromen" Additionspunkte an Dibenzalaceton zu erlangen. Das Dibenzalaceton addiert, wie die Untersuchung zeigte, an die eine Doppelbindung ein Molekül N_2O_4, ohne daß ein farbiges Primärprodukt zu beobachten wäre. Ob es sich bei dem Anlagerungsprodukt um ein Dinitür mit den Gruppen O-NO und NO_2 oder um einen echten Dinitrokörper handelt, konnte ich bis jetzt nicht entscheiden. Bei der Reduktion gab es Dibenzalaceton zurück neben Ammoniak. Mit dem erhaltenen Anlagerungsprodukt konnte ich zwei interessante Spaltungen ausführen. Es gelang mir, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, das Dinitrür — wie ich es kurz nennen will — auf folgendem Weg in Zimmtsäure und Phenylnitroäthylen zu spalten:



[1]) B. 33, 3246.

Außerdem gelang mir noch eine zweite Spaltung, die wesentlich bessere Ausbeuten gibt als die erste. Durch Einwirkung von methylalkoholischen Ammoniak auf das Dinitrür erhielt ich Benzalnitroaceton (als NH_4 Salz) und Benzaldehyd:



Ammoniumsalz des Benzalnitroacetons.

Säuert man das Ammonsalz des Benzalnitroacetons mit verdünnter Salzsäure an, so erhält man das Benzalnitroaceton, das schon von Harries auf einem anderen Wege gefunden wurde.[1]) Ich hoffte nun, von dem verhältnismässig leicht zugänglichen Benzalnitroaceton ausgehend, durch die nämliche soeben beschriebene Reaktion zum Dinitroaceton zu gelangen, was mir aber nicht gelungen ist, da die zweite Doppelbindung sich nicht als reaktiv gegen N_2O_4 erwies.

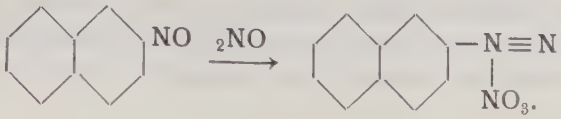
p-Dihydronaphthalin und Stickstoffdioxyd

Naphthalin wird in Lösungsmitteln von Stickstoffdioxyd kaum angegriffen. Ich wollte nun kristallisiertes Naphthalin und flüssiges Stickstoffdioxyd zusammen in ein Rohr einschmelzen. Beim Zugeben des flüssigen Stickstoffdioxyds trat aber eine derart heftige Reaktion ein, daß die ganze Masse aus dem Rohr geschleudert wurde. Ich verfolgte diese Reaktion nicht weiter, sondern untersuchte nun, wie sich unter normalen Bedingungen ein Benzolkern, der mit einem partiell hydrierten Benzolkern vereinigt ist, gegen Stickstoffdioxyd verhält. Ein solcher Fall liegt beim h-Dihydronaphthalin[2]) vor. Hier fand ich eine ganz merkwürdige Reaktion. Bei der Einwirkung der beiden Körper aufeinander erhält man in sehr schlechter Ausbeute eine farblose Substanz, von der ich nachweisen konnte, daß sie zum Teil aus β-Naphthalindiazoniumnitrat besteht. Über den Mechanismus dieser merkwürdigen Reaktion kann nichts Bestimmtes ausgesagt werden.

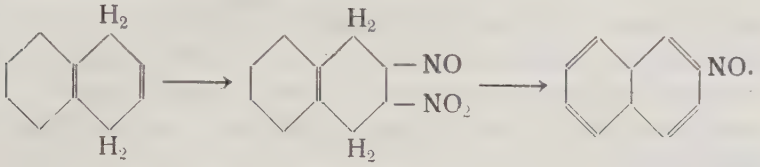
[1]) A. 319, 254.

[2]) Es war mir gestattet worden, größere Mengen dieses Präparates während der Ferien in den Höchster Farbwerken herstellen zu dürfen, wofür ich an dieser Stelle meinen ergebensten Dank aussprechen möchte.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß es sich um die Umsetzung zuerst entstehenden Nitrosonaphthalins mit Stickoxyd handelt: [1])



Das Nitrosonaphthalin dürfte aus einer Addition von N_2O_3 an die Doppelbindung des Dihydronaphthalins hervorgegangen sein.



Leider war es mir aus dem angeführten Grunde unmöglich, den übrigen Teil der farblosen Substanz sicher aufzuklären. Allem Anschein nach handelt es sich um ein Pseudonitrosit, ein Additionsprodukt von N_2O_3, dessen Bildung sich aus der Hauptreaktion, der Oxydation erklärt. Bei der Reaktion zwischen p-Dihydronaphtalin und Stickstoffdioxyd wird nämlich der größte Teil des ersteren zu Naphthalin oxydiert. Es gelang mir auf keine Weise, den Oxydationsprozeß zu Gunsten der eben beschriebenen Reaktion zurückzudrängen.

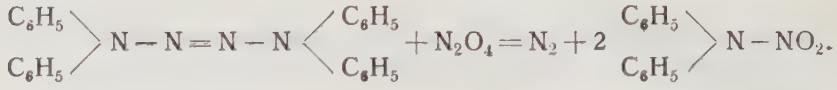
Diazoessigester und Stickstoffdioxyd

Diazoessigester reagiert mit Jod quantitativ unter Bildung von Dijodessigester und molekülaren Stickstoff. Es gelang mir zu zeigen, daß das Stickstoffdioxyd sich gegen Diazoessigester wie Jod verhält. Diazoessigester und Stickstoffdioxyd reagieren in benzolischer Lösung unter Bildung von Dinitroessigester und molekülarem Stickstoff miteinander. Dabei geht ein beträchtlicher Teil des gebildeten Dinitroessigesters in Furoxandicarbonsäureester über, eine Reaktion, die von Bouveault und Wahl gefunden wurde.[2]) Dieselben Forscher hatten schon früher auf einem anderen Wege Dinitroessigester dargestellt, indem sie auf das Kalisalz des Malonsäureesters Salpetersäure einwirken ließen.[3])

[1]) vgl. dazu Jaeger, B. 8, 894. Bamberger B. 30, 508.
[2]) Bull. d. l. soc. chim. 1904, 31, 852.
[3]) C. r. 136, 159.

Tetrazene und Stickstoffdioxyd

Da der Diazoessigester in so glatter Weise mit Stickstoffdioxyd reagiert, so glaubte ich, daß vielleicht auch die Tetrazene unter Stickstoffverlust und unter Bildung der bis jetzt noch unbekannten sekundären Nitramine mit Stickstoffdioxyd reagieren würden, z. B.:



Dies ist jedoch nicht der Fall, sondern es werden je zwei Phenylgruppen in der p-Stellung nitriert, was ich durch Reduktion und Charakterisierung der entstandenen Basen beweisen konnte. Ich untersuchte in dieser Richtung Tetraphenyltetrazen und das Diphenyldiäthyltetrazen.

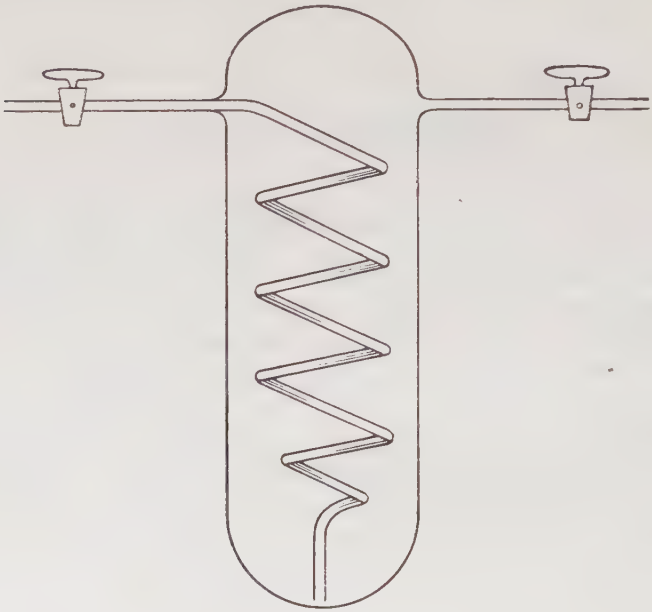
Experimenteller Teil

Darstellung des reinen Stickstoffdioxyds

Da bei der technischen Darstellung von Stickstoffdioxyd die Luftfeuchtigkeit nicht völlig ausgeschlossen wird, so enthält das technische Stickstoffdioxyd [1]) immer Salpetersäure und NO bez. N_2O_3. Ich reinigte das Stickstoffdioxyd, indem ich es mit Sauerstoff, der durch konzentrierte Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, über ein Gemenge von Bleiglätte und Phosphorpentoxyd leitete und es durch eine Kältemischung in einer Vorlage, die mit 2 Glashähnen versehen war, kondensierte. An das eiserne Ansatzstück meiner Stickstoffdioxydbombe hatte ich ein passendes T-Rohr aus Glas mit sogenanntem Schwarzkitt angekittet; derselbe ist ein Gemenge von Graphit und Teeröl und erwies sich als außerordentlich widerstandsfähig gegen Stickstoffdioxyd, das bekanntlich alle organischen Substanzen stark angreift. An das zweite Ende des T-Rohrs kittete ich ein Bleirohr an, durch das ich den trockenen Sauerstoff zuleitete. Man nimmt hier deshalb besser ein Bleirohr und keinen Schlauch, da es sich nicht vermeiden läßt, daß nitrose Gase mit dem Schlauch in Berührung kommen und ihn in kürzester Zeit zerstören. An das dritte Ende des T-Rohrs hatte ich das mit Bleiglätte und Phosphorpentoxyd gefüllte Rohr gekittet, dessen anderes Ende durch einen paraffinierten Kork mit der Vorlage verbunden war. Die Vorlage (siehe Fig. S. 34), die ich mir anfertigen ließ, hat den Vorzug, daß man in ihr das Stickstoffdioxyd ohne bedeutende Verluste verflüssigen kann und daß man aus ihr, je nach Bedarf, sehr bequem flüssiges oder gasförmiges NO_2 entnehmen kann. Die Glashähne, die sehr gut eingeschliffen sein

[1]) Durch die liebenswürdige Vermittlung der Höchster Farbwerke bekam ich für meine Untersuchung von den Elektrochemischen Werken Bitterfeld zwei Bomben mit flüssigem Stickstoffdioxyd, wofür ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

müssen, schmiert man am besten mit Graphit ein. Will man das Stickstoffdioxyd absolut rein erhalten, so destilliert man es aus der Vorlage ein zweites Mal ebenfalls mit trockenem Sauerstoff über Bleiglätte und Phosphorpentoxyd.



Benzol und Stickstoffdioxyd

7,7 g Benzol wurden mit 4,6 g Stickstoffdioxyd — d. i. 1 Mol. NO_2 auf 1 Mol. Benzol — in ein Rohr eingeschmolzen und 6 Stunden lang auf 80° erwärmt. Beim Zuschmelzen des Rohres setzte ich auf dieses ein Chlorcalciumrohr auf, um die Luftfeuchtigkeit abzuhalten. Die Luft in dem Rohr wurde durch trockene Kohlensäure verdrängt. Das untere Ende des Rohres taucht man während des Einschmelzens in Eiswasser. Dadurch verhütet man, daß während des Einschmelzens die Benzoldämpfe in dem Rohr explodieren.

In dem Rohre zeigten sich nach dem Erhitzen zwei Flüssigkeitsschichten, eine kleinere und eine größere von unverändertem Benzol. Die kleinere bestand aus Salpetersäure, da ein Teil des Benzols oxydiert und infolgedessen Wasser gebildet wird, das mit NO_2 Salpetersäure und NO bildet. Ich engte den gesamten Rohrinhalt in Vacuumexikator über

Schwefelsäure, Ätzkali und Paraffin ein. Der Rückstand (1,8 g) war ein gelbes von Kristallen durchsetztes Öl, das nach Nitrobenzol roch. Der ganze Rückstand wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen. Mit dem Dampf gingen nur ganz geringe Mengen Nitrobenzol über. Das Wasser des Dampfkolbens wurde sodann ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther im Vacuum verdampft. Es blieben wenige Kriställchen zurück, die mit Kalilauge eine prachtvolle Rotfärbung gaben. Gleichzeitig fiel ein schwer lösliches Kalisalz aus, das in Nadeln kristallisierte. Mit Salzsäure wurde die Säure wieder in Freiheit gesetzt. Sie kristallisierte in farblosen Blättchen und schmolz bei 117—122°.

Um eine zur Untersuchung ausreichende Menge dieser Substanz zu erhalten, wurden in 8 Röhren je 7,7 g Benzol und je 4,6 g NO_2 eingeschmolzen. Nach dem Erhitzen zeigten sich in den meisten Röhren in wechselnder Menge prachtvolle farblose Kristalle, die in Wasser leicht löslich waren. Ich konnte sie als Oxalsäure charakterisieren und zwar durch ihren Geschmack, ihre Sublimationsfähigkeit und durch den Schmelzpunkt des Anilinsalzes. Der Inhalt der 8 Röhren wurde von den Oxalsäurekristallen abgegossen und in einer Schale über konzentrierter Schwefelsäure, Ätzkali und Paraffin eingeengt. Nachdem die Flüssigkeit in der Schale fast gänzlich verdampft war, zeigten sich in dieser schöne gelbe, tafelige Kristalle. Durch Zusatz von etwas Äther vermehrten sich diese. Die Kristalle wurden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ihr Schmelzpunkt lag bei 117—118°. Eine Stickstoffbestimmung stimmte auf Trinitrobenzol.

0,1473 g Subst: 25,8 ccm N_2 (17° und 723 mm)
$C_6H_3N_3O_6$:
Ber : 19,71% N.
Gef : 19,57% N.

Eine Mischprobe schmolz jedoch bei 114°, während das Trinitrobenzol bei 121—122° schmilzt. Eine Elementaranalyse ergab folgende Werte:

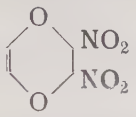
0,1867 g Subst : 0,2230 g CO_2 und 0,0262 g H_2O.
0,2338 g Subst : 0,2752 g CO_2 und 0,0290 g H_2O.
$C_6H_3N_3O_6$:
Ber : 33,80% C; 1,40% H.
$C_6H_3N_3O_7$:
Ber : 31,44% C; 1,13% H.
Gef : 32,58% C; 1,57% H und
32,10% C; 1,39% H.

Die Resultate der beiden Elementaranalysen legten die Vermutung nahe, daß meine Substanz aus einem Gemisch von Trinitrobenzol und Pikrinsäure bestand. Ich behandelte deshalb einen Teil derselben mit kalter wässriger Sodalösung. Der weitaus größte Teil wurde von der Sodalösung aufgenommen. Es blieb ein gelber Körper zurück, der gut mit Wasser gewaschen wurde und nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 113° zeigte. Aus Benzol umkristallisiert, schmolz die Substanz bei 114°. Ich stellte mir ein Gemisch aus gleichen Teilen Trinitrobenzol und Pikrinsäure her. Dieses schmolz bei 114—116°. Löst man gleiche Mengen Pikrinsäure und Trinitrobenzol in warmem Benzol auf, so schmilzt das auskristallisierende Produkt bei 116°. Man muß daher annehmen, daß der nicht von der Sodalösung gelöste Teil meiner Substanz ein Gemenge von Pikrinsäure und Trinitrobenzol war. Die Sodalösung wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei ein gelber Körper ausfiel, der den Schmelzpunkt 119—120° zeigte. Eine Mischprobe mit Trinitrobenzol ergab den Schmelzpunkt 114—116°, eine solche mit Pikrinsäure den Schmelzpunkt 119,5—120°. (Pikrinsäure schmilzt bei 122°, Trinitrobenzol bei 121—122°.) Die Substanz war also fast reine Pikrinsäure.

Ich versuchte nun, ob die Ausbeute nicht durch irgend einen Katalysator sich verbessern ließe. Nach vergeblichen Versuchen mit Palladiummohr, Kupferbronze, Kupferchlorür, Eisen und Silbernitrit fand ich, daß Quecksilber die Reaktion sehr günstig beeinflußt. Ich schmolz Benzol und Stickstoffdioxyd in den obengenannten Mengenverhältnissen mit einem Tropfen Quecksilber in ein Rohr ein und erhitzte dieses sofort 3 Stunden lang auf etwa 80°. Das Quecksilber war verschwunden. Dafür war ein weißer Körper in dem Rohr, der sich in verdünnter Salpetersäure löste. Diese Substanz erwies sich als basisches Mercurinitrat. Ich engte den Rohrinhalt im Vacuum über Paraffin, Ätzkali und c. Schwefelsäure ein, dabei schied sich eine sehr beträchtliche Menge tafeliger Kristalle aus, die ich als reine Pikrinsäure identifizieren konnte. Ich wollte den Versuch noch einmal wiederholen. Bevor jedoch die Röhren erhitzt werden konnten, standen sie zwei und einen halben Tag zugeschmolzen bei gewöhnlicher Temperatur. Nachdem sie etwa 1 Stunde im Ofen waren und die Temperatur 80° nicht überstiegen hatte, explodierten sie beide in Abständen von 5 Minuten mit einer derartigen Heftigkeit, daß eines der eisernen Rohre, in denen sich die Einschmelzrohre befanden, in Stücke zerrissen und der Ofen total zertrümmert wurde. Deshalb nahm ich von einer weiteren Fortsetzung dieser Versuche Abstand.

Nitrobenzol setzt sich unter den angewandten Bedingungen mit NO_2 kaum merklich um, so daß also durch meine Versuche erwiesen ist, daß an der Reaktion zwischen Benzol und NO_2 sich alsbald alle Doppelbindungen beteiligen.

Chinon und Stickstoffdioxyd

Ich prüfte zunächst die Angaben von Julius Schmidt (B. 33, 3244) über die Einwirkung von N_2O_3 auf Chinon nach und konnte sie bestätigen. Um zu prüfen, ob bei der Anwendung von Stickstoffdioxyd sich vielleicht ein Additionsprodukt  würde isolieren lassen, wurde eine Lösung von Chinon in der hinreichenden Menge Benzol mit der doppelten Gewichtmenge flüssigen Stickstoffdioxyds versetzt. Das Kölbchen wurde mit einem paraffinierten Kork gut verschlossen, in dem ein Chlorcalciumrohr zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit steckte. Die Reaktion verläuft außerordentlich träge. Nach eintägigem Stehen kann man die Hauptmenge des Chinons noch unverändert herausholen. Nachdem das Kölbchen 2 Tage oder länger im Eisschrank gestanden hatte, zeigten sich auf dem Boden desselben einige Kristalle, die durch Schmieren verunreinigt waren. Die Kristalle wurden abgesaugt und durch Waschen mit Äther von den Schmieren und der benzolischen Chinonlösung befreit. Ich konnte sie als Nitranilsäure-Chinon charakterisieren durch das schwerlösliche Kalisalz und durch die intensive Rotfärbung mit Eisenchlorid. Dieselbe Verbindung erhielt Schmidt bei der Einwirkung von N_2O_3 auf Chinon. Die Ausbeute an Nitranilsäure-Chinon wird erhöht, wenn man die Reaktion nicht in Benzol, sondern in Chloroformlösung vor sich gehen läßt. Man erhält auf 3,5 g Chinon und 4,2 g NO_2 in 20 ccm Chloroform gelöst etwa 1 g Nitranilsäure-Chinon nach zweitägigem Stehen im Eisschrank.

Dibenzalaceton und Stickstoffdioxyd

5 g Dibenzalaceton wurden in der hinreichenden Menge gleicher Raumteile Äther I und Benzol gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter guter Kühlung 6,8 g NO_2 gegeben. Nach kurzer Zeit fiel ein farbloser Niederschlag aus, der abgesaugt wurde. Er war durch Verunreinigungen

nach dem Absaugen gelb gefärbt. Durch Waschen mit Äther wurde er rein weiß. Er schmilzt bei 127° und zersetzt sich bei 129°. Man kann die Substanz aus Benzol umkristallisieren. Dabei muß man jedoch schnell verfahren, da sich diese beim längerem Erwärmen zersetzt. Nach dem Umkristallisieren zeigt der Körper denselben Schmelzpunkt. Die Elementaranalyse und die Stickstoffbestimmung stimmten auf ein Dinitrür des Dibenzalacetons.

0,1849 g Subst : 0,4237 g CO_2 und 0,0726 g H_2O
0,0833 g Subst : 6,2 ccm N_2 (15°, 714 mm)

$C_{17}H_{14}N_2O_5$:
Ber : 62,58% C; 4,29% H; 8,59% N.
Gef : 62,50% C; 4,39% H; 8,27% N.

Das Filtrat des Dibenzalacetondinitürs wurde zur Entfernung der nitrosen Gase mit Wasser geschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und im Vacuum über Paraffin und Schwefelsäure eingedampft. Es hinterblieben rote Schmieren, in denen man einige gelbe Kristalle von unverändertem Dibenzalaceton wahrnehmen konnte. Das Wasser, mit dem die nitrosen Gase ausgeschüttelt worden waren, wurde im Vacuumexsikator verdunstet. Es schieden sich mehrere prachtvolle große helle Kristalle aus, die sich als Oxalsäure erwiesen.

Stellt man sich große Mengen des Dinitrürs auf einmal dar, so tut man gut, das Waschen mit Äther I nicht auf der Filterplatte vorzunehmen, sondern die Substanz mit einem Reagensglas mit Äther I tüchtig durchzukneten, dann abzusaugen und noch mehrere Male mit Äther I zu waschen. Bei längerem Aufbewahren zersetzt sich das Dinitrür.

Spaltung der Dibenzalacetondinitrürs in Zimmtsäure und Phenylnitroäthylen

2 g des Dinitrürs wurden mit etwas Alkohol übergossen und mit der entsprechenden Menge methylalkoholischen Kalis versetzt. Nachdem sich alles gelöst hatte und beim Verdünnen mit Wasser kein Niederschlag mehr entstand, wurde Kohlensäure eingeleitet. Dabei schied sich Phenylnitroäthylen als Öl aus, das sich sofort durch seinen charakteristischen Geruch bemerkbar machte. Dieses wurde ausgeäthert und der Dampfdestillation zwecks Reinigung unterworfen. Das kondensierte Wasser wurde wiederum ausgeäthert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein hellgelb gefärbtes Öl zurück, das in Eis-

wasser gestellt, erstarrte. Säuerte man nun die Lösung, aus der das Phenylnitroäthylen durch Kohlensäure ausgeschieden wurde, mit Salzsäure an, so fiel Zimmtsäure aus, die durch ihren Schmelzpunkt und eine Mischprobe sowie durch ihren Äthylester identifiziert wurde. Ausbeute sehr schlecht.

Spaltung des Dibenzalacetondinitrürs in Benzalnitroaceton und Benzaldehyd

10 g des Dinitrürs wurden in 240—250 ccm Benzol und in ebensoviel Äther II gelöst unter vorsichtigem Erwärmen auf dem Wasserbad. Der Äther muß wegen der Hydrolyse wasserhaltig sein. Nachdem sich die Lösung abgekühlt hatte, wurde tropfenweise mit methylalkoholischem Ammoniak versetzt, bis kein gelber Niederschlag mehr entstand. Der Niederschlag (Ammoniumsalz des Benzalnitroacetons) wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute ca. 5,7 g = 68% der Theorie. In dem Filtrat wurden erhebliche Mengen von Benzaldehyd nachgewiesen. Der gelbe Niederschlag wurde mit Wasser ausgezogen. In dem wäßrigen Auszug fand sich Ammonitrit. Das mit Wasser gewaschene und darin ziemlich schwer lösliche Salz wurde in der hinreichenden Menge Wasser gelöst und die Lösung filtriert, wobei etwas Schmieren zurückblieben. Man nimmt zum Filtrieren am besten eine große Nutsche, da kleine Filter leicht durch die Schmieren verstopft werden. Das klare gelbe Filtrat wurde unter Eiskühlung mit der nötigen Menge verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich das Benzalnitroaceton teils in Flocken, teils als Emulsion ausscheidet. Wurde nun unter stetem Rühren Kochsalz zugegeben, so schied sich alles Benzalnitroaceton kristallinisch aus. Dasselbe wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und im Vacuum getrocknet. Das Benzalnitroaceton kann aus Benzol unter Zusatz von ein wenig Ligroin oder auch aus absolutem Alkohol umkristallisiert werden. Als sehr zweckmäßig stellte sich heraus, den Körper vor dem Umkristallisieren mit Äther I gut durchzukneten, ihn dann abzusaugen und noch zwei bis dreimal mit Äther I gut zu waschen. Nach dem Umkristallisieren schmilzt er bei 84°.

0,2239 g Subst : 14,8 ccm N_2 bei 19° und 711 mm Druck

$C_{10}H_9NO_3$:

Ber : 7,33% N.

Gef : 7,21% N.

Harries (A. 319, 254) gibt an, daß das Benzalnitroaceton aus absolutem Alkohol umkristallisiert bei 83° zu sintern anfängt und bei 87—88° vollständig schmilzt.

p-Dihydronaphthalin und Sticktoffdioxyd

Läßt man Stickstoffdioxyd auf p-Dihydronaphthalin, das in Benzol mit ein wenig Petroläther — um das Gefrieren des Benzols zu vermeiden — gelöst ist, unter Kühlung mit einer Kältemischung einwirken, so erhält man in sehr schlechter Ausbeute eine gelblich gefärbte Substanz, die durch Waschen mit Äther rein weiß wird. Aus 10 g p-Dihydronaphthalin erhält man ca. $^1/_2$ g der Substanz. Dieselbe ist lichtempfindlich, färbt sich beim Kochen mit Wasser rot und verpufft heftig auf einem erhitzten Platinblech, sehr oft auch schon beim Reiben mit einem Glasstab. Der Zersetzungspunkt liegt bei 98—100°. Im Filtrat der Substanz fand ich sehr viel Naphthalin. Ich ließ das Filtrat verdunsten. Das auskristallisierte Naphthalin war durch rotgefärbte Schmieren verunreinigt. Die Naphthalinkristalle wurden auf Ton abgepreßt, wodurch sich die Hauptmenge der Schmieren entfernen ließ. Durch Umkristallisieren konnte ich sodann das Naphthalin als solches identifizieren. Kurze Zeit, nachdem ich die berechnete Menge NO_2 — ein Mol. N_2O_4 auf 1 Mol. p-Dihydronaphthalin — zu der Lösung des p-Dihydronaphthalins zugegeben hatte, erfolgte trotz guter Kühlung eine stürmische Reaktion, bei der die Hauptmenge des angewandten p-Dihydronaphthalins zu Naphthalin oxydiert wurde. Obwohl ich die Versuchsbedingungen in der mannigfachsten Weise variierte, gelang es mir nicht, die Oxydationsreaktion zu Gunsten derjenigen, die zur Bildung der farblosen Substanz führt, zurückzudrängen. Diese Oxydation ist ganz analog derjenigen des p-Dihydrocollidindicarbonsäureesters durch nitrose Gase, die zum Collidindicarbonsäureester führt.[1]) Beim Zugeben der ersten paar Tropfen Stickstoffdioxyd beobachtete ich sofort eine Grünfärbung, die auch dann eintrat, wenn ich keinen Äther als Lösungsmittel verwendete. Gleich darauf fiel der farblose Niederschlag aus. Ich vermutete, daß zuerst durch die Oxydation des hydrierten Naphthalins N_2O_3 gebildet würde und daß dann ein Anlagerung von N_2O_3 an unverändertes p-Dihydronaphthalin stattfände. Deshalb ließ ich direkt N_2O_3 auf p-Dihydronaphthalin in ätherischer Lösung einwirken.

[1]) Hantzsch, A. 215, 1.

Stickstoff- und Elementaranalyse des so erhaltenen Körpers stimmten sowohl mit denen des Körpers, der vermittelst NO_2 dargestellt worden war, als auch untereinander sehr schlecht überein. Dies deutet darauf hin, daß die auf die beiden Arten erhaltenen Substanzen keine einheitlichen chemischen Verbindungen sind.

Beim Kochen mit Alkohol entwickeln sie Stickstoff. Außerdem kuppeln sie mit β-Naphthollösungen. Diese beiden Tatsachen ließen bei der Entstehung die Bildung eines Diazoniumnitrates vermuten, was sich auch bestätigte. Mit Nitronlösung konnte Salpetersäure nachgewiesen werden. Behandelte man die Substanz mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, so zeigte der wäßrige Auszug alle Reaktionen einer Diazoniumnitratlösung, während der Rückstand diese nicht mehr gab. Bei dem Ausziehen mit Wasser färbte sich der Rückstand rot, was von einer Kuppelung des Diazoniumnitrates herrühren dürfte. Durch Waschen mit absolutem Alkohol und Äther wird der Rückstand wieder farblos.

Der wäßrige Auszug wurde mit Salzsäure unter Zusatz von ein wenig Kupferpulver gekocht. Sodann wurde von den roten Schmieren abfiltriert, wobei sich im Filtrat β-Naphthol fand, das durch seinen Schmelzpunkt und eine Mischprobe als solches erkannt wurde.

Bei der Reaktion zwischen p-Dihydronaphthalin und nitrosen Gasen wird also β-Naphthalindiazoniumnitrat gebildet.

Der Rückstand des wäßrigen Auszuges wurde analysiert. Es war mir nicht möglich, den Körper durch Umkristallisieren zu reinigen. Seinem Verhalten nach scheint der Körper ein Pseudonitrosit zu sein. Auch scheint er noch durch Beimengungen verunreinigt. Bei Anwendung von N_2O_3 schmolz der Rückstand 30° höher als bei Anwendung von NO_2. Löst man ihn in etwas methylalkoholischem Kali auf, so entweicht ein farbloses Gas. Beim Ansäuern mit Salzsäure erhielt ich eine ölige Emulsion. Dabei wurde Jod allmählich frei gemacht, was auf eine Abspaltung von untersalpetriger Säure aus einem Pseudonitrosit deutete. Die Werte meiner Analysen stimmen nur sehr schlecht mit denen für ein Pseudonitrosit des p-Dihydronaphthalins berechneten überein.

0,1662 g Subst : 0,3710 g CO_2 und 0,0779 g H_2O.
0,2401 g Subst : 26,8 ccm N_2 (19,5° und 719 mm)
0,1851 g Subst : 20,4 ccm N_2 (19° und 720 mm)

$C_{10}H_{10}N_2O_3$:
Ber : 58,25% C; 4,85% H; 13,59% N.
Gef : 60,88% C; 5,25% H; 12,32% N.
und 12,17% N.

Bei längerem Aufbewahren zersetzen sich die Rückstände unter Rotfärbung, auch in der Dunkelheit.

Leider waren die Ausbeuten an der Substanz derartig gering, daß ich von einer weiteren Untersuchung Abstand nehmen mußte, zumal da große Mengen von p-Dihydronaphthalin verhältnismäßig schwer zugänglich sind.

Diazoessigester und Stickstoffdioxyd

Bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Diazoessigester verfuhr ich zuerst so, daß ich flüssiges oder gasförmiges Stickstoffdioxyd zu einer Lösung von Diazoessigester in Benzol gab. Diese Arbeitsweise hat jedoch den Nachteil, daß der noch nicht in Reaktion getretene Diazoessigester katalytisch zerstört wird, da der gebildete Dinitroessigester stark saure Eigenschaften hat. Infolgedessen konnten auf diesem Wege keine wohl charakterisierten Produkte erhalten werden. Ich ließ deshalb eine benzolische Lösung von 5 g Diazoessigester in 20 ccm Benzol in eine Lösung von 4 g Stickstoffdioxyd (= 1 Mol. N_2O_4) in 15 ccm Benzol unter Kühlung tropfen. Bei jedem Tropfen erfolgte eine stürmische Stickstoffentwicklung. Nachdem alles zusammen gegeben war, wurde die benzolische Lösung zur Entfernung der nitrosen Gase mit Wasser ausgeschüttelt, wobei sich das Waschwasser gelb färbte, da ein Teil des gebildeten Dinitroessigesters in seiner Aci-Form in Lösung geht. Die getrocknete benzolische Lösung wurde tropfenweise mit 15%igem methylalkoholischem Ammoniak versetzt. Hierbei schieden sich 1,1 g eines hellfarbigen Körpers ab, der aus wenig Methylalkohol und der dreifachen Menge Benzol in schwefelgelben Nadeln kristallisierte. Er ist das Ammoniumsalz des Dinitroessigesters.[1])

0,2488 g Subst: 49,8 ccm N_2 (21° und 711 mm)

$C_4H_9N_3O_6$:
Ber : 21,54% N.
Gef : 21,68% N.

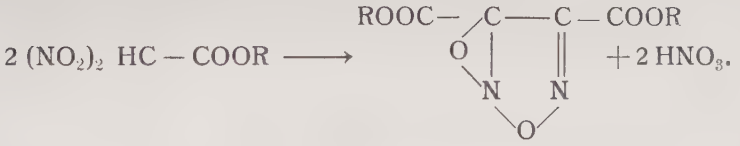
[1]) Bouveault und Wahl C. r. 136, 159.

Beim Fällen mit methylalkoholischem Ammoniak muß man sich hüten, einen Überschuß zuzugeben, da das Ammoniumsalz des Dinitroessigesters in Methylalkohol selbst bei Gegenwart von viel Benzol leicht löslich ist. Man verfährt besser so, daß man trockenes Ammoniak in die benzolische Lösung des Dinitroessigesters einleitet.

Der Dinitroessigester gibt ein leicht lösliches Silbersalz.

Das Filtrat des Ammoniumsalzes wurde an freier Luft eingedunstet. Es hinterblieb eine gelbe ölige Flüssigkeit, die an den Fingern ein äußerst beißendes Ekzem verursachte. Ich vermutete sofort, daß ein Teil des Dinitroessigesters in Furoxandicarbonsäureester übergegangen sei, eine Reaktion, die Bouveault und Wahl zuerst beobachtet haben.[1])

Der Furoxandicarbonsäureester entsteht aus 2 Mol. Dinitroessigester unter Abspaltung von 2 Mol. Salpetersäure:



Meine Vermutung erwies sich als richtig. Die ölige Flüssigkeit wurde mit wenig wäßrigem Ammoniak geschüttelt, wobei sich das Gemenge tief dunkelrot färbte. Nach einiger Zeit fiel eine schön kristallisierte farblose Substanz aus, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 223° zeigte. Dies ist der Schmelzpunkt des Diamids der Furoxandicarbonsäure. Eine Mischprobe mit einem Originalpräparat fiel positiv aus. Außerdem wurde die Substanz durch die folgenden Reaktionen charakterisiert. Das Diamid wurde zunächst mit Barytwasser verseift. Bei dieser Verseifung werden beide Amidogruppen abgespalten und es entsteht das Barumsalz der Isonitrosomalonhydroxamsäure. Dieses wurde filtriert und mit Wasser gewaschen, sodann wurde es in wenig Wasser aufgeschlemmt und gerade so viel Salzsäure hinzugefügt, daß keine saure Reaktion eintrat. Setzte man jetzt einen Tropfen Eisenchlorid zu, so trat eine intensive Rotfärbung auf.[2])

---

[1]) Bouveault und Wahl Bull. d. l. Soc. chim. 1904, 31, 852.
[2]) Wieland und Gmelin A. 367, 82.

Tetraphenyltetrazen und Stickstoffdioxyd

1 g Tetraphenyltetrazen wurde in 140 ccm trockenem Benzol vorsichtig auf dem Wasserbade gelöst. Zu dieser Lösung gab ich unter guter Kühlung und unter fortwährendem Schütteln 0,5 g NO_2 in 10 ccm Benzol. Beim Zugeben der ersten 2 Tropfen der Stickstoffdioxydlösung trat eine tiefe dunkle Färbung auf. Nachdem alles zusammengegeben war, blieb das Ganze noch ca. eine Viertelstunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dabei kristallisierte eine dunkel gelb gefärbte Substanz aus, die abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Aus dem Filtrat, das mit dem Alkohol und Äther, der zum Waschen diente, nicht vereinigt wurde, kristallisierte im Laufe einer weiteren Viertelstunde noch ein wenig von der gelben Substanz aus. Manchmal konnte ich auch noch eine dritte Kristallisation erhalten.[1]) Die Kristallisationen sind in ihrer Farbe verschieden. Die erste ist gewöhnlich am hellsten gefärbt. Im ganzen erhielt ich eine Ausbeute von ca. 0,3—0,4 g. Mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt die gelbe Substanz Stickstoff. Dies ist eine typische Reaktion für Tetrazene. Ihr Zersetzungspunkt liegt bei 160°.

0,1827 g Subst : 31,8 ccm N_2 bei 20° und 721,5 mm Druck
0,1146 g Subst : 19,8 ccm N_2 bei 17,5° und 718 mm Druck
$C_{24}H_{18}N_6O_4$:
Ber : 18,50 % N.
Gef : 19,18 und 19,13 % N.

Aus dem Resultat der Analyse scheint hervorzugehen. daß bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd noch ein höher nitriertes Produkt entstand. Leider gelang es nicht, irgend ein Lösungsmittel ausfindig zu machen, aus dem sich die Substanz umkristallisieren ließ. Der Versuch wurde in der Weise wiederholt, daß nicht 2 Mol. N_2O_4 auf 1 Mol. Tetraphenyltetrazen zur Einwirkung gebracht wurden, sondern nur 1½ Mol. N_2O_4. Ich erhielt so zwei Kristallisationen, die ebenso gefärbt waren wie die früheren, und auch denselben Zersetzungspunkt zeigten. Das Filtrat der zweiten Kristallisation blieb gut verschlossen bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen. Am folgenden Tage waren die Wände des Kölbchens mit einem hellgelb gefärbten fest-

[1]) Bei einem meiner Versuche kristallisierte ein dunkelbraun gefärbter Körper aus, der mit prachtvoll blauviolett glänzenden Blättchen durchsetzt war. Der Körper war anscheinend kein Tetrazen, da sein Zersetzungspunkt bei 212° lag. Leider waren alle meine Versuche, den Körper ein zweites Mal darzustellen, vergeblich.

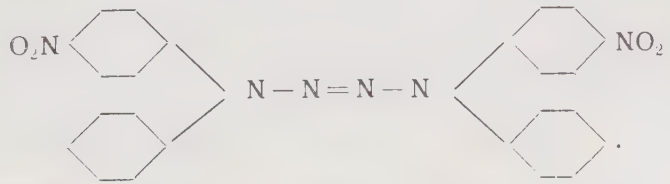
haftenden Niederschlag überzogen, der abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde.

0,1463 g Subst : 25,8 ccm N_2 bei 19° und 718 mm Druck.
Gef : 19,42% N.

Die Stickstoffbestimmung ergab also einen noch etwas höher liegenden Wert als die beiden ersten Bestimmungen.

Um über die Stellung der Nitrogruppen Aufschluß zu erhalten, wurde der Körper der Reduktion unterworfen. 0,22 g wurden in einigen wenigen ccm Alkohol aufgeschlemmt. Dazu wurde etwas mehr als die berechtigte Menge Zinnchlorür und Salzsäure und ein wenig metallisches Zinn zugesetzt. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade war eine vollkommen klare Lösung entstanden. Das Zinn wurde abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Sodann wurde das Filtrat mit Natronlauge alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde dann nach dem Trocknen in einem gewogenen Kölbchen eingedampft. Es blieben 0,19 g einer kristallisierten Base zurück, die ein wenig braun gefärbt war. Diese Base wurde als p-Amidodiphenylamin identifiziert. Sie gab ein charakteristisches, schwer lösliches Sulfat. Mit Eisenchlorid entstand eine rote Färbung, die nach kurzer Zeit in grün überging. Bei stärkerer Konzentration fiel ein grüner Niederschlag aus, der sich in starker Schwefelsäure mit carminroter Farbe löste. (Nietzki und O. N. Witt. B. 12, 1402). Mit Eisenchlorid oder Bromwasser wurde die Base zu Emeraldin oxydiert. Sie ließ sich aus Ligroin umkristallisieren. Dabei hinterblieb ein harziger Rückstand, aus dem man durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure noch ein wenig von dem schön kristallisierten Sulfat der Base erhalten konnte.[1])

Bei der Einwirkung des Stickstoffdioxyds auf Tetraphenyltetrazen entsteht demnach in der Hauptsache ein Körper, der in zwei symmetrisch liegenden Phenylkernen je eine Nitrogruppe in der p-Stellung enthält:



[1]) Beilstein, Bd. IV, 583.

Diphenyldiäthyltetrazen und Stickstoffdioxyd

2,5 g Diphenyldiäthyltetrazen wurden in einer hinreichenden Menge Benzol gelöst. Zu dieser Lösung gab ich unter Kühlung 1,7 g NO_2 in 10 ccm Benzol. Auch hier trat beim Zusetzen der ersten paar Tropfen der Stickstoffdioxydlösung eine tiefe dunkle Färbung auf. Nach kurzem Stehen hatte sich das Reaktionsgemisch in eine dunkelrote dicke, breiige Masse verwandelt. Um besser filtrieren zu können, wurde noch etwas Benzol zugegeben. Der dunkelrot gefärbte Körper wurde abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute 2,5 g. Beim Übergießen mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zersetzte sich die Substanz heftig unter Ausstoßen eines gelben Rauches. Sie kristallisierte aus wenig Nitrobenzol in feinen orangeroten verfilzten Nädelchen, die nach dem Waschen mit Äther analysenrein waren.

0,1419 g Subst : 0,2771 g CO_2 und 0,0608 g H_2O.
0,1477 g Subst : 0,0658 g H_2O (bei dieser Analyse zerbrach der Kaliapparat.)
0,1042 g Subst : 22,4 cm N_2 (18°, 719 mm)

$C_{10}H_{18}N_6O_4$:
Ber : 53,63 % C; 5,03 % H; 23,46 % N.
Gef : 53,26 % C; 4,80 % H; 23,79 % N.
und 4,99 % H.

Auch diese Verbindung wurde in der oben beschriebenen Weise der Reduktion unterworfen. Aus 0,3 g erhielt ich 0,2 g eines schön kristallisierten Chlorhydrates, das ich mir in der Weise herstellte, daß ich zur ätherischen Lösung der Base tropfenweise ätherische Salzsäure zufügte. Das Chlorhydrat zersetzte sich bei 195°. In Alkohol ist es schwer löslich. Die Base konnte durch folgende Reaktionen als p-Amidoäthylanilin charakterisiert werden. Bei der Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure entstand Chinon.[1]) Mit Phenol zusammen oxydiert, erhielt ich einen blauen Farbstoff, mit α-Naphthol zusammen oxydiert, einen kornblumenblauen und mit β-Naphthol zusammen oxydiert, einen mehr rötlichblauen Farbstoff.[2]) Diese, der Literatur entnommenen Nachweisreaktionen, seien noch durch die folgenden neuen ergänzt: Bei der Oxydation mit Eisenchlorid erhielt ich erst eine rote Färbung, die über grün in violett umschlug. Mit wenig

[1]) Nölting und Collin, B. 17, 267.
[2]) W. Schweitzer, B. 19, 149.

Bromwasser gab die Base einen leuchtend rotgelben Farbstoff, mit einem Überschuß von Bromwaser einen carmoisinroten, der über blau in ein Violett von permanganatähnlicher Farbe überging. Bei der Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Diphenyldiäthyltetrazen werden also die beiden Phenylgruppen in der p-Stellung nitriert.

Äther und Stickstoffdioxyd

Bei meinen Untersuchungen hatte ich wiederholt Äther mit Stickstoffdioxyd in Berührung gebracht und mußte des öfteren die nitrosen Gase lediglich durch Schütteln mit Wasser, da Alkali nicht verwendet werden durfte, entfernen. Dabei fiel mir auf, daß, wenn die Ätherlösung auch noch so oft mit Wasser ausgeschüttelt worden war, sich immer noch beträchtliche Mengen salpetriger Säure in dem Äther nachweisen ließen. Dies veranlaßte mich, die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Äther in der Kälte näher zu untersuchen. Daß Stickstoffdioxyd, bez. nitrose Gase mit Äther in der Wärme äußerst heftig, ja explosionsartig reagieren können, ist schon öfters beobachtet worden.[1]) Ich ließ trockenes Stickstoffdioxyd und über Natrium getrockneten Äther etwa 6—8 Stunden bei 0° aufeinander einwirken. Dann schüttelte ich den Äther mehrere Male mit Wasser aus, sodann zweimal in Sodalösung und dann wiederum mit Wasser. Außerdem ließ ich den so behandelten Äther noch über Nacht mit Wasser in Berührung. Gab man nun zu dem Äther, der vollkommen farblos war, etwas Jodkalilösung und verdünnte Salzsäure, so erfolgte beim Schütteln eine starke Jodabscheidung. Diese kann unmöglich noch von gelösten nitrosen Gasen herrühren, sondern läßt sich nur dadurch erklären, daß der Äther zum Teil in Äthylnitrit übergeführt wurde.

Beiträge zur Wirkungsweise der stillen elektrischen Entladung

Die im folgenden beschriebenen Versuche stehen im Zusammenhang mit den Arbeiten von Herrn Professor Wieland über Hydrierung und Dehydrierung.[2])

[1]) Julius Schmidt, B. 33, 3249.
[2]) B. 45, 484, 679, 685.

Kohlenoxyd und Wasserdampf in der dunklen elektrischen Entladung

Losanitsch und Jovitschitsch[1]) geben an, daß Kohlenoxyd und Wasserdampf in der dunklen elektrischen Entladung Ameisensäure liefern. Die Behauptung der beiden Forscher konnte ich bestätigen.

In einem Rundkolben wurde aus Ameisensäure und konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd entwickelt, das durch Natronlauge und Wasser gewaschen wurde. Das Kohlenoxyd leitete ich sodann durch zwei parallel geschaltete Ozonisationröhren eines Harries'schen Zehnröhren-Apparates, die in einem großen mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Filtrierstutzen standen. Es ist sehr ratsam, in den Filtrierstutzen noch zwei oder drei Ozonisationsröhren zu stellen, die man auch mit der Hochspannung verbindet, durch die man aber kein Gas leitet. Dadurch wird ein Durchschlagen einer Ozonisationsröhre verhindert, was bei Verwendung von nur zwei Röhren während meiner Versuche zweimal der Fall war. Die Primärspule des Induktors speiste ich mit 72 Volt und ca. 12—15 Ampere Gleichstrom. Als Unterbrecher benutzte ich den von Wehnelt. Das aus den Ozonisationsröhren austretende Gas ließ ich eine mit Barytwasser gefüllte Waschflasche passieren. Ehe ich den Strom einschaltete, wurde der ganze Apparat mit Kohlenoxyd gefüllt. Nachdem das feuchte Kohlenoxyd etwa 3 Minuten lang der stillen Entladung ausgesetzt worden war, zeigte sich in dem vorgelegten Barytwasser eine beträchtliche Menge eines Niederschlages von Baryumcarbonat. Um auf Ameisensäure zu prüfen, ließ ich den Versuch $^3/_4$ Stunden lang im Gang. Der Niederschlag im Barytwasser wurde abfiltriert, in das Filtrat bis zur Sättigung Kohlensäure eingeleitet, vom Baryumcarbonat filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt. Es hinterblieb ein geringer weißer Rückstand von Baryumformiat. Die Ameisensäure konnte nach Beendigung des Versuches beim Ausblasen der Ozonisationsröhren durch den Geruch deutlich wahrgenommen werden.

Wir haben hier den außerordentlich interessanten Fall einer Verbrennung bei Abwesenheit von Sauerstoff. Das Kohlenoxyd addiert unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung Waser und bildet Ameisensäure. Diese wird zum größten Teil ebenfalls durch den Einfluß der dunklen elektrischen Entladung unter Wasserstoffabspaltung in Kohlensäure übergeführt. Wieland ist die Überführung von feuchtem

[1]) B. 30, 135.

Kohlenoxyd in Kohlensäure bei Abwesenheit von Sauerstoff auf einem anderen Wege gelungen, indem er feuchtes Kohlenoxyd über Palladiummohr leitete. Auch hierbei konnte er als Zwischenprodukt Ameisensäure fassen.

Stickoxyd und Wasserdampf in der dunklen elektrischen Entladung[1])

Im wesentlichen benutzte ich denselben Apparat wie beim vorigen Versuche. Nur mußte man dafür Sorge tragen, daß in dem Apparat zu Beginn des Versuches sämtliche Luft durch Kohlensäure verdrängt wurde, damit das Stickoxyd mit dem Luftsauerstoff keine nitrosen Gase bilden konnte. Das Stickoxyd entwickelte ich in einem Kipp'schen Apparat aus Kupfer und Salpetersäure. Um nitrose Gase und Salpetersäuredämpfe zurückzuhalten, wurde es durch Natronlauge geleitet. Sodann pasierte es ein Zweigrohr. Ein Zweig desselben wurde mit einem kurzen Schlauch und Quetschhahn versehen. Der zweite Zweig war mit einem zweiten Zweigrohr verbunden, der andere Zweig dieses zweiten Zweigrohres stand mit einem Kipp'schen Apparat für Kohlensäure in Verbindung.

Dazwischen schaltete ich noch eine Waschflasche mit Bleinitratlösung, um den Schwefelwasserstoff, welcher in der aus pyrithaltigem Marmor entwickelten Kohlensäure öfters vorhanden ist, zurückzuhalten. Das dritte Ende des zweiten Zweigrohres war durch einen Schlauch mit einer mit Wasser gefüllten Waschflasche verbunden, deren Ende zu den Ozonisationsröhren führte. Vermittels dieser Apparatur konnte man die Luft sowohl in den Ozonisationsröhren und den ihnen vorgelegten Waschflaschen als auch in der Zuleitung für das Stickoxyd verdrängen. Nach dem Verlassen der Ozonisationsröhren passierten die Gase ein Fraktionierkölbchen, das einen doppelt durchbohrten Gummistopfen trug. Durch diesen führte ein Gaszuleitungsrohr und ein Tropftrichter. Das Ansatzrohr des Kölbchens diente als Gasableitungsrohr. Vor Beginn des Versuches wurde die Luft durch Kohlensäure und diese dann durch Stickstoff verdrängt. Alsdann ließ ich durch den Tropftrichter etwas Natronlauge in das Fraktionierkölbchen fließen. Schon ganz kurze Zeit, nachdem der Strom eingeschaltet war, waren die aus den Berthellot-Röhren abziehenden Gase infolge der Bildung von nitrosen Gasen intensiv

[1]) Nachträglich wurde mir bekannt, daß schon Losanitsch die Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf NO untersucht hat. B. 40, 4657.

braun gefärbt. Ich ließ den Versuch wieder $^3/_4$ Stunden im Gang. In der vorgelegten Natronlauge fanden sich beträchtliche Mengen salpetriger Säure. Es interessierte mich nun zu erfahren, ob bei dieser Reaktion vielleicht, wenn auch nur in ganz geringer Menge, Ammoniak gebildet wurde. Wenn bei diesem Versuch wirklich Ammoniak gebildet würde, so würde sehr wahrscheinlich der größte Teil des Ammoniumnitrits in der dunklen elektrischen Entladung wieder zerstört werden. Ich spülte die beiden Berthellot-Röhren mit möglichst wenig Wasser aus. In dem Spülwasser konnte ich jedoch nicht mit voller Sicherheit Ammoniak nachweisen. Curcumapapier gab nur eine ganz undeutliche Färbung. Der Versuch wurde in der gleichen Weise wiederholt. Nur gab ich in das Fraktionierkölbchen statt Natronlauge verdünnte Salzsäure. Aber auch in dieser konnte kein Ammoniak gefunden werden.

Wenn man die ohne Sauerstoff erfolgte Oxydation des Stickoxydes analog wie beim Kohlenoxyd erklären will, so kommt man zu folgender Vorstellung:

$$NO + H_2O = N\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix} = NO_2 + H_2.$$

Der Wasserstoff müßte nun aller Voraussicht nach sofort für eine Reduktion verbraucht werden. Diese könnte unter den obwaltenden Verhältnissen schon beim Hydroxylamin ihr Ende finden, das katalytisch in Stickoxydul und Wasserstoff zerfällt. Es wäre aber auch denkbar, daß wirklich Ammoniak gebildet wird, das aber als Nitrit durch den Stoß der Kathodenstrahlen in Stickstoff und Wasser zerfällt.

Ein Beweis für die Richtigkeit der Dehydrierungshypothese ist in diesem Falle nicht zu erbringen und es muß ohne weiteres zugegeben werden, daß die Oxydation des Stickoxyds bei Gegenwart von Wasser auch als Autoxydation aufgefaßt werden kann, veranlaßt durch den Zerfall des Stickoxyds in Stickstoff und Sauerstoff.

$$2\ NO = N_2 + O_2,\ 2\ NO + O_2 = 2\ NO_2.$$

Diese Erklärung wäre nun auszuschließen gewesen, wenn sich herausgestellt hätte, daß dieser Zerfall des Stickoxyds an die Gegenwart von Spuren von Wasser gebunden ist, wie in der Literatur an einigen Stellen behauptet wird. Das ist aber, wie sich gezeigt hat, nicht der Fall.

Das Stickoxyd und die Kohlensäure trocknete ich mit konzentrierter Schwefelsäure, mit Chlorcalcium und mit Phosphorpentoxyd. Alle Glasteile, Schläuche und Stopfen der Apparate wurden vor dem Versuch mit Alkohol und Äther gespült und im Dampftrockenschrank getrocknet. Auch bei diesem Versuch waren die Abgase in den Berthellot-Röhren ca. ½ Minute nach dem Einschalten des Stromes intensiv braun gefärbt.

Die Wirkung der stillen elektrischen Entladung auf Stickoxyd ist also eine wesentlich andere als auf Kohlenoxyd. Während Letzteres durch den Einfluß der stillen Entladung Wasser addiert unter Bildung von Ameisensäure, wird das Stickoxyd in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt. Der Sauerstoff wird dann teilweise von unverändertem Stickoxyd unter Bildung von NO_2 addiert.

Palladiummohr und Stickoxyd

Da das Palladiummohr auf feuchtes Kohlenoxyd eine ähnliche Wirkung ausübt wie die stille elektrische Entladung, so lag es nahe zu untersuchen, wie sich feuchtes und daneben auch trockenes Stickoxyd gegen Palladiummohr verhält.[1])

In eine kleine Saugflasche wurde etwas Wasser zur Aufnahme wasserlöslicher Reaktionsprodukte gegeben. Die Saugflasche war mit einem Gummistopfen verschlossen. Durch diesen führte ein Glasrohr, das in der Mitte eine Schleife hatte. In diese Schleife wurde das Palladiummohr gegeben. Dieses war vorher in Kohlensäure getrocknet und in einer Kohlensäureathmosphäre aufbewahrt worden, damit es auf seiner Oberfläche keinen Luftsauerstoff adsorbieren konnte. Das Umfüllen des Palladiummohres geschah ebenfalls unter Kohlensäure. Das Ansatzrohr der Saugflasche war mit einem Schlauch mit Quetschhahn versehen. Ich hatte es nun so eingerichtet, daß ich sowohl durch das Ansatzrohr als auch durch das Glasrohr Kohlensäure leiten konnte. Zuerst machte ich einen Versuch mit sorgfältig getrocknetem Stickoxyd. Ich trocknete dasselbe mit konzentrierter Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd. Aus den Trockenapparaten wurde vor Beginn des Versuchs die Luft durch ebenfalls scharf getrocknete Kohlensäure verdrängt. Das trockene Stickoxyd leitete ich in das Glasrohr mit Palladiummohr ein. Beim Überleiten von Stickoxyd über

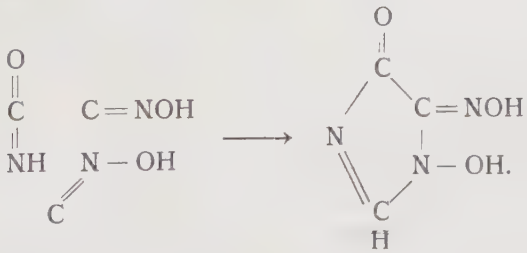
[1]) Daß Palladiummohr große Mengen Stickoxyd absorbiert, ist schon länger bekannt. Siehe Montemartini, Jahresberichte 1891, 427.

das Palladiummohr konnte ich keine nitrosen Gase wahrnehmen. Ich vermutete deshalb, daß das trockene Stickoxyd mit dem Palladiummohr nicht reagiere. Nun feuchtete ich das Palladiummohr mit einigen Tropfen Wasser an, wobei ich selbstverständlich dafür Sorge trug, daß es nicht mit Luft in Berührung kam. Nachdem ich nun etwa ½ Stunde lang Stickoxyd über das Palladiummohr geleitet hatte, wobei ich ebenfalls keine nitrosen Gase beobachtete, füllte ich den Apparat wieder mit Kohlensäure, dann wurden zu dem Palladiummohr einige ccm Wasser gegeben, die sich sofort stark gelb färbten. Das Wasser wurde mehrere Mal abgegossen und zu dem Palladiummohr frisches gegeben, das sich sofort immer wieder intensiv gelb färbte. In dem abgegossenen Wasser ließ sich durch Nitronlösung und durch die Diphenylaminreaktion Salpetersäure nachweisen. Mit Hydrazin schied sich daraus eine beträchtliche Menge Palladiummohr aus. Es war also aus dem Stickoxyd und dem Palladiummohr Palladiumnitrat gebildet worden.

Beiträge zur Konstitution der Isocyanilsäure

Die Isocyanilsäure ist zur Zeit das einzige Polymere der Knallsäure, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Diese Säure lenkt durch eine ganz eigenartige Reaktion die Aufmerksamkeit des Chemikers auf sich. Kocht man die Säure mit wäßriger Natronlauge, so entsteht eine prachtvolle violette Färbung, die bei anhaltendem weiteren Kochen wieder vollkommen verschwindet. Beim Erkalten kristallisiert dann aus der Lauge ein farbloses Salz aus. Die Konstitution der Isocyailsäure ist wohl bisher hauptsächlich aus dem Grunde noch unaufgeklärt geblieben, weil sie eine sehr schwer zugängliche Verbindung ist. Erst Wieland und Baumann[1]) arbeiteten ein Verfahren aus, durch das man verhältnismäßig leicht größere Mengen dieser Substanz erhalten kann. Die folgende Untersuchung knüpft an die Arbeit von Wieland und Baumann an.

Diese hielten die Isocyanilsäure für ein dreifach Polymeres der Knallsäure. Sie sprachen die Vermutung aus, daß sich die Isocyanilsäure aus 3 Molekülen freier Knallsäure dadurch bilde, daß sich zunächst 1 Mol. Knallsäure in 1 Mol. Isocyansäure umlagere und dieses Mol. Isocyansäure mit 2 Mol. Knallsäure sich zu dem Molekül der Isocyanilsäure vereinige. Sie hielten folgende Formel für die Isocyanilsäure für möglich:



[1]) Baumann, Inaug.-Diss., München 1912.

Wenn diese Vermutung richtig ist, so müßte sich die Ausbeute an Isocyanilsäure, die immer noch eine ziemlich geringe ist, da der größte Teil der Knallsäure, die beim Eintropfen der Knallnatriumlösung in Salpetersäure frei wird, sich zur Metafulminursäure polymerisiert, dadurch wesentlich verbessern lassen, daß man zu der Knallnatriumlösung Kaliumcyanat hinzufügt. Wenn man dieses tut, so erhält man jedoch keine Isocyanilsäure, sondern in sehr guter Ausbeute einen höchst explosiven Körper, dessen nähere Untersuchung für mich zunächst kein Interesse hatte. Dadurch schon ist die Formel, die Wieland und Baumann für die Isocyanilsäure aufgestellt haben, unwahrscheinlich geworden.

Die endgiltige Lösung des Konstitutionsproblems ist mir nun auch nicht gelungen. Doch habe ich einige Tatsachen gefunden, die, wie ich glaube, der weiteren Untersuchung förderlich sein werden. Die Wichtigste ist die Feststellung, daß die Isocyanilsäure entgegen der bisherigen allgemeinen Annahme nicht ein dreifach, sondern ein vierfach Polymeres der Knallsäure ist. Eine scharfe Molekülargewichtsbestimmung ist mit der Isocyanilsäure selbst wegen der Kleinheit des Einheitswertes für CHON (43) nicht auszuführen. So hat Baumann die Werte 146 und 155 gefunden.

Ich habe nun auf zwei einwandfreien Wegen, einmal durch die Darstellung und Analyse von Salzen und weiter mit Hilfe der Benzoylverbindung den sicheren Nachweis erbracht, daß die Isocyanilsäure ein vierfach Polymeres der Knallsäure ist.

Um einen weiteren Einblick in die Konstitution der Isocyanilsäure zu erhalten, versuchte ich, dieselbe zu reduzieren. Als Reduktionsmittel kamen Zinkstaub und Eisessig, Zink und Salzsäure und Natriumamalgan in Anwendung. Leider waren die Versuche in dieser Richtung ohne Erfolg, da bei der Reduktion immer braune schmierige Produkte auftraten.

Auch gelang es mir nicht, durch Oxydationsmittel, gegen die die Säure empfindlich ist, irgend ein wohl zu definierendes Spaltstück der Isocyanilsäure zu bekommen. Gegen salpetrige Säure erwies sich die Verbindung als vollkommen beständig.

Nachdem ich mich vergebens bemüht hatte, durch Einwirkung von wässerigem Alkali, alkoholischem Kali, Barytwasser und konzentrierter Salzsäure irgend ein brauchbares Spaltstück der Isocyanilsäure zu erhalten, fand ich endlich in der Einwirkung von konzentriertem Ammoniak auf die Säure einen Weg, der vielleicht zur Aufklärung der Konstitution wertvolle Beiträge liefern kann.

Bei der Umsetzung der Isocyanilsäure mit Ammoniak entstehen nebeneinander die Ammoniumsalze zweier Säuren. Die eine unterscheidet sich von ihr durch ein Plus von 1 Mol. Wasser; ihr Ammonsalz ist schwer löslich. Diese Säure gibt noch und zwar erheblich rascher als die Isocyanilsäure selbst deren charakteristische Farbreaktion beim Kochen mit Alkali. Da der ganze Habitus und die Eigenschaften der Isocyanilsäure in ihr ein ringförmiges Gebilde vermuten lassen, das bei der oben erwähnten Reaktion jedenfalls aufgesprengt wird und da offenbar der Weg zu dem farbigen Produkt durch die Zwischenphase dieses Ammoniaksalzes belegt ist, so wird man mit vollem Recht annehmen dürfen, daß jener erste Eingriff, nämlich der der Ringöffnung, bei der Bildung jenes Ammonsalzes stattgefunden hat. Es ist weiter sehr wahrscheinlich, daß bei der Ringöffnung eine Hydroxamsäuregruppe entstanden ist; denn die neue Säure gibt im Gegensatz zur Isocyanilsäure die für die Hydroxamsäure charakteristische Eisenchloridreaktion. Wie der Weg zu der farbigen Säure unter der Einwirkung von Alkali weitergeht, kann ich auf Grund meiner Ergebnisse noch nicht angeben. Jedoch sind durch die Erkenntnis vom tetramoleküren Aufbau der Isocyanilsäure die Untersuchungsresultate, die B a u m a n n von der farbigen Säure erhalten hat, sicher gestellt. Die Analysen B a u m a n n s gaben keine Werte, die auf ein Abbauprodukt des Systems $C_3H_3O_3N_3$ gestimmt hätten.

Jetzt zeigt sich, daß sie in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den für $C_4H_4O_4N_4 + H_2O$ berechneten Werten stehen.

Demnach findet bei dem Übergang meiner neuen Säure in die rote Säure von B a u m a n n lediglich eine Umlagerung des Moleküls statt. Beim Kochen mit Salzsäure spaltet die eben besprochene Säure leicht und glatt wieder Wasser ab. Die entstehende Verbindung $C_4H_4O_4N_4$ ist aber nicht identisch mit der Isocyanilsäure, sondern sie gehört einer neuen, voraussichtlich auch zyclischen Formation an. In ihr ist die Fähigkeit zum Übergang in die roten Salze verschwunden. Ich bezeichne sie der Einfachheit halber als Epicyanilsäure.

Das zweite Ammonsalz, das in etwa der gleichen Menge wie das besprochene erste aus der Isocyanilsäure hervorgeht, ist erheblich leichter im Wasser löslich, und daher gut abzutrennen. Die zugehörige Säure ist bis jetzt nur auf ihre Zusammensetzung untersucht worden. Sie ist ein weiteres Isomeres der Isocyanilsäure, hat aber in ihren Reaktionen keine Beziehungen mehr zu ihr, wenigstens nicht, soweit die interessante Reaktion mit Alkali in Frage kommt. Durch ihren niedrigen Schmelzpunkt (70°) und durch ihre Leichtlöslichkeit in organi-

schen Lösungsmitteln unterscheidet sie sich auffällig von den anderen Isomeren. Sie dürfte für die Fortsetzung der Untersuchung in allererster Linie als Material dienen.

Experimentelles

Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung der Isocyanilsäure

Isocyanilsäure, die aus Wasser umkristallisert worden war, ergab folgende Analysenresultate:

0,2027 g Subst : 0,2076 g CO_2 und 0,0419 g H_2O

0,1996 g : Subst : 57,4 ccm N_2 bei 718 m Druck und 15°.

CNOH:

Ber : 27,90% C; 2,33% H; 32,55% N.

Gef : 27,93% C; 2,31% H; 32,11% N.

Reine aus Wasser umkristallisierte Isocyanilsäure ist farblos. Hier sei auch bemerkt, daß die Alkalisalze der reinen Isocyanilsäure vollkommen farblos sind.

Ein Präparat nicht gereinigter Isocyanilsäure hatte sich nach 3—4 Monaten zersetzt. Es roch deutlich nach Blausäure und gab beim Kochen mit Wasser Stickoxyde ab, die deutlich mit Jodkaliumstärkepapier und durch den Geruch nachgewiesen wurden.

Das Silber- und Kaliumsalz der Isocyanilsäure

Zu einer wäßrigen Lösung von Isocyanilsäure wurde ein möglichst geringer Überschuß einer Silbernitratlösung gegeben, der gerade soviel Ammoniak zugesetzt worden war, daß der entstandene Niederschlag von Silberoxyd wieder in Lösung ging. Beim Zusammengeben der Lösungen bemerkt man im ersten Augenblick eine gelbe Färbung und kurze Zeit darauf fällt das farblose Silbersalz in Flocken aus, die bald kristallinisch werden. Dieselben wurden abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und ins Vacuum gesetzt. Zwei Silberbestimmungen ergaben folgende Werte:

0,1042 g Silbersalz: 0,0528 g AgCl.
0,1755 g Silbersalz: 0,0908 g AgCl.
$C_4H_3N_4O_3Ag$:
Ber : 38,71% Ag.
Gef : 38,13% Ag und 38,72% Ag.

Zur Darstellung des Kaliumsalzes verfährt man so, daß man zu einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Isocyanilsäure vorsichtig und zwar tropfenweise alkoholisches Kali zusetzt. Gibt man zuviel Alkali zu, so wird das primär gebildete Salz wieder aufgelöst. Dieses primär gebildete Salz ist ein saueres Salz, das im Überschuß von Alkali löslich ist. Die Kalibestimmung ergab folgenden Wert:

0,1687 g Kaliumsalz: 0,0372 g K_2SO_4
$C_4H_3O_4N_4K + C_4H_4N_4O_4$:
Ber : 10,21% K.
Gef : 9,90% K.

Isocyanilsäure und Benzoylchlorid

½ g der Säure wurde in wenig Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung wurde 1 g Benzoylchlorid gegeben. Der auskristallisierte Körper (ca. 1,2 g) wurde aus Eisessig umkristallisert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Z. P. 171°. Elementaranalyse und Stickstoffbestimmung lieferten folgende Werte:

0,1501 g Subst :0,3120 g CO_2 und 0,0408 g H_2O
0,1534 g Subst : 0,3197 g CO_2 und 0, 0388 g H_2O
0,1431 g Subst : 19,5 ccm N_2 bei 16° und 710 mm Druck
$C_4N_4O_4H_2(COC_6H_5)_2$:
Ber : 56,84% C; 3,16% H; 14,74% N.
Gef : 56,69% C; 3,04% H; 14,99% N.
und 56,84% C; 2,83% H.

Die Molekülargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Nitrobenzol ergab folgende Werte:

0,2138 g Subst : 25,24 g Nitrobenzol gelöst ergaben eine Depression von 0,178°.

0,3458 g Subst in 25,24 g Nitrobenzol gelöst ergaben eine Depression von 0,285°.

Ber : 380.

Gef : 338; 341 und 344.

Isocyanilsäure und Ammoniak

2 g fein gepulverte Isocyanilsäure wurden mit 20 ccm konzentriertem Ammoniak gut verschlossen, zwei bis drei Tage stehen gelassen und während dieser Zeit öfter kräftig umgeschüttelt. Nach dieser Zeit hatte sich das schwer lösliche gelbe Ammonsalz ausgeschieden, das abgesaugt und mit verdünntem Ammoniak gewaschen wurde. Das ammoniakalische Filtrat wurde gut verschlossen stehen gelassen. Nach kurzer Zeit fiel noch ein wenig von dem schwer löslichen Ammonsalz aus. Von diesem wurde wiederum abfiltriert und das Filtrat in eine Schale zum Eindunsten an der freien Luft gegeben, wobei der Hauptmenge nach das zweite leicht lösliche Ammonsalz zurückbleibt. Daß der gelbe Körper tatsächlich ein Ammonsalz ist, zeigt sich dadurch, daß er in der Kälte mit Natronlauge versetzt Ammoniak entwickelt. Beim Kochen mit Natronlauge gibt das Salz dieselbe Farbreaktion wie die Isocyanilsäure. Es gibt ferner eine in salzsaurer Lösung beständige prachtvoll rote Eisenchloridreaktion. Löst man das Salz in der eben hinreichenden Menge Natronlauge und versetzt dann mit der notwendigen Menge verdünnter Salzsäure, wobei ein scharfer Farbenumschlag eintritt, so fällt eine farblose Säure aus, die aus Waser umkristallisiert den Z. P. 187° zeigt.

0,1174 g Subst : 31,4 ccm N_2 bei 17° und 721 mm Druck

0,1417 g Subst : 37,6 ccm N_2 bei 17° und 722 mm Druck

0,1802 g Subst : 0,1690 g CO_2 und 0,0460 g H_2O.

$C_4H_4N_4O_4 + H_2O$:

Ber : 26,31 % C; 3,16 % H; 29,47 % N.

Gef : 25,58 % C; 2,87 % H; 29,78 % N
und 29,59 % N.

Baumann[1]) fand für die rote Säure:

25,55% C; 2,96% H; 29,67% N.

Säuert man die wäßrige Lösung des schwer löslichen Ammonsalzes mit konzentrierter Salzsäure an, und kocht kurze Zeit, so kristallisiert beim Einmengen im Exsikator die Epicyanilsäure in farblosen Kristallen aus, die abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure gewaschen werden. Sie verpufft unter Gasentwicklung bei 159—163°

0,0786 g Subst : 23,0 ccm N_2 bei 18° und 712 mm Druck.

0,0913 g Subst : 0,0924 g CO_2 und 0,0225 g H_2O

CNOH

Ber : 27,90% C; 2,33% H; 32,55% N.

Gef : 27,60% C; 2,76% H; 32,07% N.

Kocht man die Verbindung mit Alkali, so tritt die typische Reaktion der Isocyanilsäure nicht mehr ein. Sie gibt jedoch eine in salzsaurer Lösung beständige Eisenchloridreaktion. Kocht man die Säure mit Barytwasser und säuert dann mit verdünnter Salzsäure an, so fällt eine grüngelbe Substanz aus, die ebenfalls eine Eisenchloridreaktion gibt.

Läßt man das Filtrat, das man bei der Darstellung des schwer löslichen Ammonsalzes erhält, an freier Luft verdunsten, so hinterbleibt ein fest an der Schale haftender bräunlicher Rückstand, auf dem sich die wohl ausgebildeten Kristallnädelchen des leichtlöslichen Ammonsalzes zeigen. Dieses Salz läßt sich aus wenig Wasser umkristallisieren. Es bräunt sich bei ca. 120° und zersetzt sich bei 140° unter Gasentwicklung. Es gibt eine dunkelrote Eisenchloridreaktion, die fast augenblicklich wieder verschwindet. Mit Natronlauge und auch mit Kalk entwickelt es in der Kälte Ammoniak. Löst man ein wenig des Salzes in Wasser und gibt einen Tropfen verdünnter Salzsäure hinzu, so erhält man keine Congoreaktion. Damit ist die Salznatur der Verbindung erwiesen. Das Silbersalz ist schwer löslich und wird nach ca. ½ Stunde beim Erwärmen auf dem Wasserbad reduziert.

Will man die freie Säure darstellen, so löst man das aus Wasser umkristallisierte Ammonsalz in möglichst wenig Wasser und gibt unter Kühlung verdünnte Salzsäure zu, wobei die freie Säure sehr langsam auskristallisiert. Aus konzentrierten Lösungen kommt sie anfangs

[1]) Baumann, Inaug.-Diss., München 1912.

leicht in öliger Beschaffenheit heraus. Sie färbt sich bei 70° unter Gasentwicklung gelb. Erhitzt man noch höher, so zersetzt sich der neugebildete Körper bei 143° unter Gasentwicklung und Rotfärbung.

0,0999 g Subst : 20,6 ccm N_2 bei 17° und 714 mm Druck.

0,1002 g Subst : 0,1031 g CO_2 und 0,0218 g H_2O.

CNOH

Ber : 27,90 % C; 2,33 % H; 32,55 % N.

Gef : 28,06 % C; 2,43 % H; 32,67 % N.

Eine Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig ergab folgende Werte:

0,1337 g Substanz in 19,32 g Eisessig ergaben eine Depression von 0,144°.

0,1266 g Substanz in 17,13 g Eisessig gelöst ergaben eine Depression von 0,185°.

Gef : 187 und 155.

Ber : 172.

Den beiden Molekulargewichtsbestimmungen ist jedoch kein absoluter Wert beizumessen, da immer eine sehr starke Unterkühlung bis fast zu 3° eintrat.

Auf Lackmus reagiert die Substanz sauer, auf Congo nicht. Sodalösung wird durch die Säure nicht zersetzt. Sie gibt keine Eisenchloridreaktion. Mit Kupferacetat entsteht eine grasgrüne Färbung ohne Fällung. Die Säure gibt ferner ein zitronengelbes Silbersalz, dessen ammoniakalische Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbad reduziert wird.

Knallsäure und Isocyansäure

Knallquecksilber, das aus 50 g Quecksilber nach der bekannten Methode dargestellt worden war, wurde in Knallnatrium übergeführt, dadurch daß es in ca. 50 ccm Wasser aufgeschlemmt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumamalgan geschüttelt wurde, wobei die Temperatur zwischen 0° und 5° gehalten wurde. Die Umsetzung des Knallquecksilbers mit Knallnatrium ist dann beendet, wenn man in einer Probe mit Schwefelammon keine schwarze Fällung von

HgS mehr erhält. Zu der vom ausgeschiedenen Quecksilber abgetrennten Knallnatriumlösung wurden 22 g Kaliumcyanat gegeben, das ist etwas mehr als 1 Mol. Kaliumcyanat auf 2 Mol. Natriumfulminat. Da sich aber anscheinend nicht alles Kaliumcyanat in der Knallnatriumlösung löste — es konnte sich vielleicht auch um eine neugegebildete Verbindung handeln, eventuell um Knallkalium — so wurden zu der Lösung noch 60 cm Wasser gegeben. Auch da löste sich nicht alles auf, so daß man wohl kaum annehmen kann, daß es Kaliumcyanat war, da dieses Salz außerordentlich leicht in Wasser löslich ist. Wahrscheinlich hatte sich schwer lösliches Knallkalium gebildet, was für den vorliegenden Versuch nichts ausmachen würde. Ich behalf mir in der Weise, daß ich immer nur einen kleinen Teil der gut umgeschüttelten Lösung in einen Tropftrichter gab. Aus diesem tropfte die Lösung langsam in 95 g Salpetersäure (sp. G. 1,4). Diese Menge Salpetersäure entspricht derjenigen, die notwendig wäre, um die obige Menge Knallnatriumlösung für sich allein in Isocyanilsäure überzuführen, vermehrt um 1 Grammolekül Salpetersäure berechnet auf die obige Menge Kaliumcyanat. Die Temperatur der Salpetersäure wurde zwischen — 30 und — 15° gehalten. Anfangs färbte sich die saure Lösung grün. Es entwickelte sich ziemlich viel Kohlensäure, die mit Barytwasser nachgewiesen wurde. Bei der starken Abkühlung kommt es oft vor, daß die ganze Masse fest wird. Man nimmt dann den Rundkolben für kurze Zeit aus der Äther-Kohlensäuremischung heraus, und schüttelt gut um, wobei man ein wenig mit der Hand erwärmt. Nachdem alles in die Salpetersäure eingetropft war, wurde das ganze noch ca. ½ Stunde bei etwa — 15° stehen gelassen, damit sich eventuell Metafulminursäure ausscheiden könne. Dies war jedoch nicht der Fall. Bereits während des Eintropfens war es mir aufgefallen, daß man fast kaum freie Knallsäure durch ihren charakteristischen Geruch wahrnehmen konnte. Nach ½ Stunde wurde bei — 14° bis — 15° in eine Saugflasche abgesaugt, die in einer Äther-Kohlensäuremischung stand. Auf dem Filter blieb nur Kalisalpeter zurück. Die Saugflasche wurde gut verschlossen und in einer frisch bereiteten Eis-Kochsalzkältemischung über Nacht in den Eisschrank gestellt. Am anderen Morgen waren ca. 11—12 g eines gelben Körpers auskristallisiert. Derselbe wurde abgesaugt, gut abgepreßt und mit Wasser gewaschen. Diese Verbindung war keine Isocyanilsäure, wie ich erwartet hatte. Nach dem Trocknen im Exsikator zersetzt sie sich heftig beim Erhitzen. Auch auf Schlag explodiert die Verbindung. In feuchtem Zustande zersetzt sich der Körper nach kurzer Zeit. Er gibt eine in salzsaure

Lösung beständige Eisenchloridreaktion. Gegen Alkali ist er vollkommen unbeständig. Da die Verbindung auch gegen Erwärmen äußerst empfindlich ist, gelang es nicht, sie umzukristallisieren, sodaß der Analyse kein absoluter Wert zukommen kann.

0,1717 g Substanz gaben 0,1505 g CO_2 und 0,0354 g H_2O.

0,1406 g Substanz gaben 38,4 ccm N_2 bei 15,5° und 719 mm Druck.

Gef : 23,91 % C; 2,31 % H; 30,48 % N.

Der Körper hat einen ganz merkwürdigen Geruch nach gelbem Phosphor, der besonders deutlich beim Erwärmen mit Wasser zu Tage tritt, wobei er sich zersetzt. Versetzt man eine wäßrige Aufschlemmung desselben mit Barytwasser, so erhält man ein ganz beständiges Baryumsalz. 1 g der Verbindung wurde mit 5 g Wasser durch Kochen zersetzt und die Lösung im Exsikator eingeengt. Es hinterblieb eine gelbe, ölige wasserlösliche Schmiere, die eine intensive Eisenchloridreaktion gab und mit Natronlauge Ammoniak entwickelte. Die weitere Untersuchung hatte für mich zunächst kein Interesse.

Lebenslauf

Ich, Curt Hermann Reisenegger, wurde am 7. Nov. 1888, als Sohn des Chemikers Dr. Hermann Reisenegger zu Höchst am Main geboren. Von Ostern 1894 bis zum Sommer 1901 besuchte ich die Vorschule und das humanistische Gymnasium in Höchst am Main, vom Herbst 1901 bis zum Sommer 1904 das Realgymnasium zu Augsburg und vom Sommer 1904 bis Ostern 1908 das Wöhler-Reformrealgymnasium zu Frankfurt am Main. Nach Empfang des Reifezeugnisses studierte ich zunächst in Göttingen zwei und sodann in München acht Semester lang Chemie.